



UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Bojana Zindović, dipl.ing.hemijske tehnologije

**"UTICAJ ORGANSKIH I NEORGANSKIH INHIBITORA
NA KINETIKU KOROZIJE ČELIKA AISI 304 (1.4301) I
AISII 314 (1.4841) U KISELIM I NEUTRALNIM
RASTVORIMA"**

MAGISTARSKI RAD

Podgorica, 2022. godina

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANTU

Ime i prezime: Bojana Zindović, dipl. ing. hemijske tehnologije

Datum i mjesto rođenja: 10. 09. 1996. godine, Nikšić

Nakon završenog osnovnog studijskog programa i godina diplomiranja: Hemijska tehnologija, 2019. godina

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Metalurško- tehnološki fakultet Podgorica

Postdiplomske magistarske akademske studije Hemijske tehnologije

Smjer: Neorganski

Naslov rada: Uticaj organskih i neorganskih inhibitora na kinetiku korozije čelika AISI 304 (1.4301) i AISI 314 (1.4841) u kiselim i neutralnim rastvorima

OCJENA I ODBRANA MAGISTARSKOG RADA

Datum prijave magistarskog rada:

Datum sjednice Vijeća univerzitetske jedinice na kojoj je prihvaćena tema:

Komisija za ocjenu teme: 1. Prof. dr Darko Vuksanović
2. Prof. dr Jelena Šćepanović
3. Prof. dr Kemal Delijić

Mentor: Prof.dr Jelena Šćepanović

Komsija za ocjenu rada: 1. Prof. dr Darko Vuksanović, MTF Podgorica, predsjednik
2. Prof. dr Jelena Šćepanović, MTF Podgorica, mentor
3. Prof. dr Kemal Delijić, MTF Podgorica, član

Komisija za odbranu rada: 1. Prof. dr Darko Vuksanović
2. Prof. dr Jelena Šćepanović
3. Prof. dr Kemal Delijić

Datum odbrane:

Datum promocije:

Zahvalnica i predgovor

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Jeleni Šćepanović na podršci, pomoći, sugestijama i izdvojenom vremenu prilikom izrade magistarskog rada. Takođe zahvalnost dugujem i stručnom saradniku magistru Draganu Radonjiću koji je imao strpljenja za sva moja pitanja.

Posebnu zahvalnost dugujem MSc metalurgije Zoranu Matijaševiću koji mi je pružio priliku da u Institutu za crnu metalurgiju ispratim proces dobijanja uzoraka čelika i dao sve potrebne informacije korišćene u radu.

Neizmjernu zahvalnost dugujem svojim najbližima, ocu Nebojši, bratu Nikoli, sestri Ani koji su bili bezrezervna podrška svih ovih godina. U trenucima pauze da mi daju snagu i oraspolože za dalji rad bile su zadužene moje sestričine Maša i Darija. Hvala im što su me bodrili čak i onda kad nisam vjerovala sama u sebe.

I za kraj, najveću zahvalnost dugujem tebi, majko, koja si uvijek tu, a nikad više nećeš biti. Bila si i još uvijek si najjači vjetar u moja leđa na koju god stranu da krenem.

UTICAJ ORGANSKIH I NEORGANSKIH INHIBITORA NA KINETIKU KOROZIJE ČELIKA AISI , 304 (1.4301) I AISI 314 (1.4841) U KISELIM I NEUTRALNIM RASTVORIMA

IZVOD

Austenitni nerđajući čelik je jedan od materijala koji se najčešće koristi za primjenu u građevinarstvu i u raznim granama industrije: hemijska industrija, metalurgija itd., zbog dobre zavarljivosti, otpornosti na visoke temperature i otpornosti na koroziju. Otpornost na koroziju postoji zbog brzog formiranja pasivnog filma uzrokovanog slojem oksida željeza i hroma sa hidroksidom i vodom koji se trenutno formira na čeliku i proučavan je metodom površinske analize. Otpornost na koroziju austenitnih nerđajućih čelika zavisi od njihovog hemijskog sastava i mikrostrukture. Za usporavanje ili smanjenje brzine korozije primjenjuju se inhibitori. Ukoliko neka supstanca, koja nema štetnog uticaja na okruženje, dodata u malim količinama smanjuje ili usporava brzinu korozije i uz to je ekonomična za upotrebu smatra se efikasnim inhibitorom.

Ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi, upotrebom šest različitih inhibitora u tri rastvora, pomoću metoda: potenciodinamička polarizacija i linearna polarizacija.

Ključne riječi: austenitni hrom-niklov čelik, korozija, inhibitori, potenciodinamička polarizacija, linearna polarizacija

THE INFLUENCE OF ORGANIC AND INORGANIC INHIBITORS ON STEEL CORROSION KINETICS OF AISI 304 (1.4301) AND AISI 314 (1.4841) IN ACID AND NEUTRAL SOLUTIONS

ABSTRACT

Austenitic stainless steel is one of the most versatile materials used for construction and in various branches of industry: chemical industry, metallurgy, etc., due to good weldability, high mechanical properties and corrosion resistance. The corrosion resistance property is due to the rapid formation of a passive film caused by a layer of oxides of iron and chromium with hydroxide and water that instantly forms on steel and is studied by surface analysis. The corrosion resistance of austenitic stainless steels depends on their chemical composition and metallurgical microstructure. Inhibitors are used to slow down or reduce the rate of corrosion. If some substance, which does not have a harmful effect on the environment, added in small quantities reduces or slows down the rate of corrosion and is also economical to use, it is considered an effective inhibitor.

Tests were performed at room temperature, with six different inhibitors in three solutions, using the methods: potentiodynamic polarization and linear polarization.

Key words: austenitic chromium-nickel steel, corrosion, inhibitors, potentiodynamic polarization and linear polarization

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	4
TEORIJSKI DIO.....	5
3. KOROZIJA I KOROZIONO PONAŠANJE MATERIJALA	6
3.1. Vrste korozije.....	6
3.1.1. Vrste korozije prema izgledu korozionog oštećenja.....	7
3.1.2. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja	9
3.1.3. Vrste korozije prema korozionim sredinama	9
3.2. Zaštita materijala od korozije.....	11
4. NERĐAJUĆI ČELICI	13
4.1. Austenitni nerđajući čelici	14
4.1.1. Mikrostruktura Cr-Ni austenitnih čelika.....	16
4.2. Legirajući elementi i njihov uticaj na osobine čelika.....	17
4.3. Korozija i inhibitori nerđajućih čelika	18
5. INHIBITORI.....	21
5.1. Klasifikacija i mehanizam djelovanja inhibitora.....	21
5.2. Isparljivi inhibitori korozije	23
5.3. Taložni inhibitori.....	24
5.4. Optimalna koncentracija inhibitora.....	24
5.5. Efikasnost inhibitora	25
5.6. Korozija nerđajućih čelika	25
6. METODE ISPITIVANJA.....	27
6.1. Elektrohemijske metode.....	27
6.1.2. Potencijostatska polarizacija	27
6.1.3. Metoda linearne polarizacije	28
6.1.4. Jednačine kinetike korozionog procesa.....	29
7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	31
EKSPERIMENTALNI DIO	36
8. PROGRAM ISTRAŽIVANJA	37
8.1. Priprema eksperimenta.....	38

8.2.	Priprema rastvora za koroziona ispitivanja	42
8.3.	Priprema inhibitora za koroziona ispitivanja	42
8.4.	Metalografska analiza	43
8.5.	Aparatura korišćena za koroziona ispitivanja	43
9.	REZULTATI ISPITIVANJA.....	45
9.1.	Metalografska analiza	45
9.2.	Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije	47
9.3.	Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičkom polarizacijom	54
10.	ANALIZA DOBIJENIH REZULTATA	63
10.1.	Analiza efikasnosti inhibitora u uslovima linearne polarizacije.....	63
10.2.	Analiza efikasnosti inhibitora u uslovima potenciodinamičke polarizacije	72
11.	ZAKLJUČAK	80
12.	LITERATURA	82

1. UVOD

Zahvaljujući relativno niskoj cijeni, lakoj dostupnosti, dobroj čvrstoći i tvrdoći, kao i lakoj obradi, čelik zadovoljava sve uslove za industrijsku primjenu.

Korozija je jedan od problema današnjice koji je veoma zastupljen. Stalan izazov za inženjere svih struka predstavlja pitanje produženja vijeka trajanja opreme, tj. povećanje efikasnosti iste. Međutim gubici koji nastaju usled pojave korozije nijesu samo zamjena dijelova zahvaćenih korozijom, već imaju za posledicu mnogo veće indirektno troškove (zastoji, onečišćenje proizvoda, trajno zagađenje okoline itd.). [1]

Čelik nije postojan u mnogim korozionim sredinama, pa se moraju primijeniti zaštitne mjere koje će omogućiti duži vijek trajanja čeličnih instalacija. Inhibitori smanjuju brzinu korozije u veoma malim koncentracijama na tehnološki prihvatljive vrijednosti, pa je njihova primjena sve veća, a pored toga su najčešće lako dostupni i jeftini. Inhibitori mogu biti organski i neorganski i mogu pružati različitu vrstu zaštite u zavisnosti od uslova sredine u kojima djeluju. [2]

Zahvaljujući svojim dobrim svojstvima nerđajući čelik je danas najčešće korišćeni materijal u skoro svim granama industrije. To je materijal koji se sastoji od najmanje 10,5% hroma i najviše 1,2% ugljenika. Austenitni čelici imaju primjenu u vrlo različitim područjima, od arhitekture, kuhinjskih uređaja, pa do medicinske opreme. Ovako široku oblast primjene imaju zbog otpornosti na koroziju, kao i zbog dobrih osobina (formabilnost, zavarljivost, izdržljivost i dr.). Neki od njih koji imaju visoki udio legirajućih elemenata otporni su na visoke temperature i imaju primjenu do 1000°C. Najpoznatiji (osnovni) austenitni nerđajući čelik je AISI 304 ili 18/8. To je legura na bazi željeza koja sadrži nominalno 18% Cr i 8,5% Ni, uključujući manje količine ugljenika, azota, mangana i silicijuma. [3]

Koroziona otpornost hrom-nikl čelika se zasniva na prisustvu određene količine hroma koji stvara adsorpcione ili fazne oksidne filmove hrom (III) i omogućava da se pasivizira površina metala, odnosno preko dovođenja atoma željeza u pasivno stanje. Ova vrsta čelika ipak podliježe koroziji

pod određenima uslovima i na određeni način. Vrste korozije koje se javljaju u tom slučaju su najčešće piting, međukristalna, kontaktna i naponska korozija. [4]

U zavisnosti od sredine dodaju se različiti inhibitori korozije kako bi se smanjila brzina kojom je sloj čelika oštećen. U kiselim sredinama inhibitori korozije poput organskih jedinjenja koja sadrže azot, sumpor i kiseonik i njihovi derivati su najefikasniji, jer se stvara sloj organskog filma na metalnoj površini. U neutralnim sredinama se najčešće koriste nitriti, hromati i permanganati. Izbor inhibitora zavisi od nekoliko faktora, pri čemu su tu uključeni i cijena, dostupnost i efekti na životnu sredinu. [4]

U radovima su ispitivana brojna organska jedinjenja u svojstvu inhibitora i zaključak je da je primjena organskih inhibitora za inhibiciju korozije nerđajućih čelika ograničena. Butan-1-ol (BTU) je primarni alkohol koji se prirodno javlja kao sporedni proizvod fermentacija šećera i drugih ugljenih hidrata. Butan-1-ol se najviše koristi kao industrijski intermedijar, posebno za proizvodnju butila. [4]

Šifove baze, različitih struktura, su pronašle primjenu kao inhibitori korozije ovih čelika [5], [6] pri čemu su sintetisane hemijske strukture koje su korišćene u radu prvi put ispitivane.

Anodni inhibitori korozije su najčešće nitrati i nitriti kao oksidaciona sredstva, onda neorganski joni: hromatni, permanganatni, molibdatni, fosfatni, joni metala sa većim oksidacionim brojem: Cu^{+2} , Fe^{+3} , a u nekim situacijama vodonik-peroksid i kiseonik. Iako su redoks potencijali nitrata i nitrita bliskih vrijednosti, nitriti se pokazuju kao više efikasni inhibitori čelika. Objašnjenje za ovo je veća prenapetost pri redukciji nitrata u odnosu na nitrite, prvenstveno u neutralnim rastvorima. Sposobnost inhibitora da pasiviraju metal i utiču na proces korozije zavisi od veličine gustine struje izmjene. Ako je gustina struje izmjene veća, prenapetost elektrodnih reakcija je mala i obrnuto. [7]

Kalijum-hromat je poznat kao inhibitor za čelik, željezo, pocinkovano željezo i bijeli lim kad se ovi materijali nalaze u vodenim rastvorima soli i kiselinama. Njegovo zaštitno dejstvo postaje sve manje sa povećanjem koncentracije hloridnih jona koji prodiranjem kroz zaštitnu opnu vrše aktiviranje metala.

U antifrizu na bazi glikola, u tečnostima za dezinfekciju skladišta i izopropilalkoholu primjenjuje se natrijum-nitrit u svojstvu inhibitora korozije čelika. Natrijum-nitrit ulazi u sastav pasti za zaštitu metala od korozije i mnogih rastvornih kompozicija ulja za hlađenje reznog alata. [7]

Kalijum-permanganat je jedan od inhibitora koji se obično koristi kao „zeleni” inhibitor korozije [8]. U okruženju koje sadrži hloride pokazuje veoma dobru efikasnost.

Iz svih navedenih razloga su izabrani natrijum-nitrit, kalijum-permanganat i kalijum-hromat kao neorganski inhibitori koji su korišćeni u ovom radu.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog rada je ispitivanje korozionog ponašanja hrom-niklovi austenitnih čelika AISI 304 i AISI 314 u rastvorima hloridne i nitratne kiseline i neutralnom rastvoru natrijum-hlorida, kao i mogućnosti zaštite od korozije primjenom neorganskih i organskih inhibitora. Kroz pregled dosadašnjih istraživanja i njihovog upoređivanja sa rezultatima ispitivanja u ovom radu utvrdiće se efikasnost izabranih inhibitora na smanjenje korozionog procesa.

Primjenom elektrohemijskih metoda (linearne i potenciodinamičke polarizacije) i analizom kinetičkih i termodinamičkih parametara procesa, ispitivana je mogućnost inhibicije korozije čelika AISI 304 i AISI 314 u 0,1M HCl; 0,1M HNO₃ i 3% NaCl pomoću kalijum hromata, kalijum-permanganata, natrijum-nitrita, dvije nove sintetisane Šifove baze i 1-butanola.

Nerđajući čelik ima široki spektar primjene u građevinarstvu, transportu, medicini i energetici, zbog čega se koriste inhibitori za ublažavanje korozije ispitivanih legura u različitim korozivnim medijima i povećavaju njihovu izdržljivost.

Austenitni hrom-niklovi austenitni čelici zbog velike primjene u pomenutim industrijama su visoko koroziono otporni. Manja odstupanja koja utiču na nestabilnost pasivnog filma, mogu da se jave u prisustvu hlorida i nitrata. U radu će se primjenom odgovarajućih rastvora i inhibitora kroz korišćenja metoda kao: potenciodinamička polarizacija, linearna polarizacija, kao i analizom dobijenih rezultata doći do inhibitora koji pokazuje najbolju efikasnost.

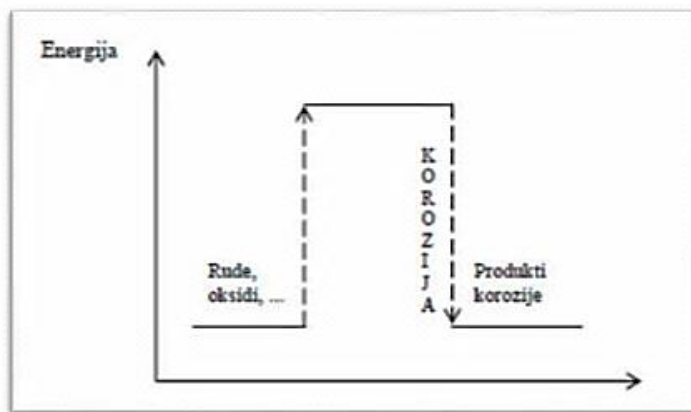
TEORIJSKI DIO

3. KOROZIJA I KOROZIONO PONAŠANJE MATERIJALA

Svaki materijal pod određenim uslovima pri fizičko-hemijskom dejstvu određenih agenasa može obrazovati neželjene produkte. Korozija je proces razaranja materijala usled hemijskog i elektrohemijskog dejstva sa okolnom sredinom.

Sa jedne strane, pod terminom korozije podrazumijevaju se sve interakcije metala ili legure sa okolnom sredinom nezavisno od toga da li je to međudejstvo poželjno ili štetno. Sa druge strane u široj primjeni je definicija pod kojom se podrazumijeva neželjeno propadanje materijala (metali, staklo, beton i dr.) pod uticajem sredine u kojoj su oni izloženi.

Metali stupaju u reakcije sa okolnom sredinom pri čemu nastaju stabilnija jedinjenja. Na ovaj način oslobađanjem energije pri reakciji sa drugim supstancama prelaze u stanja niže energije. Ovo smanjenje slobodne energije predstavlja silu koja pokreće sam proces korozije. Na slici 1 prikazana je energetska promjena pri dobijanju i koroziji metala. [9]

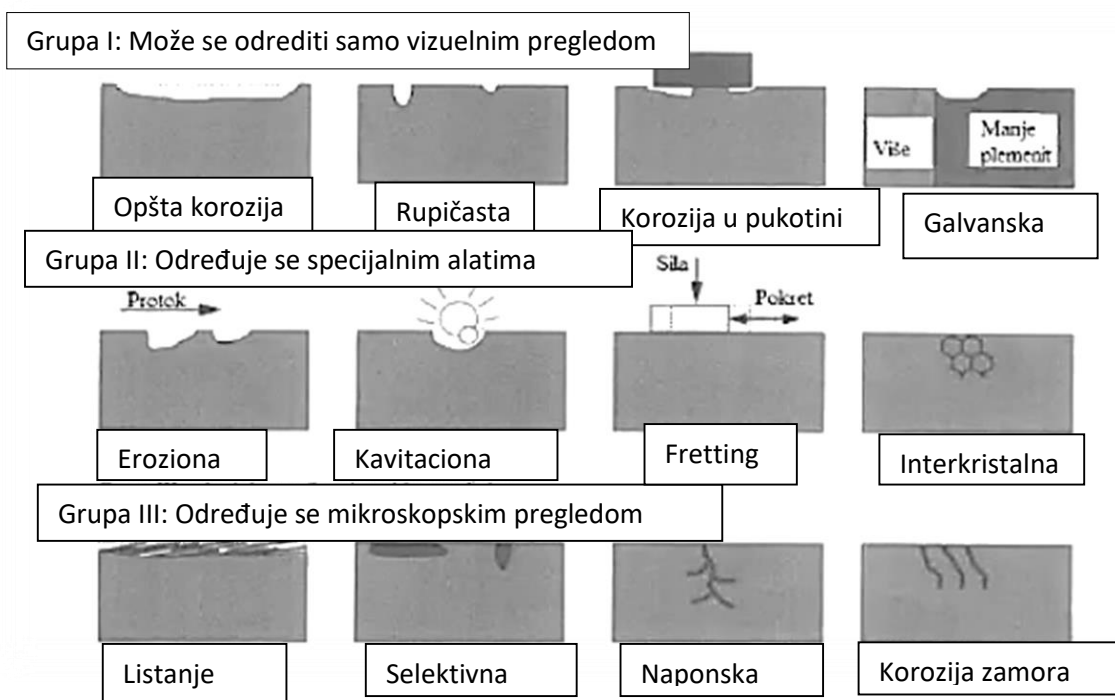


Slika 1. Prikaz energetske promjene pri dobijanju i koroziji metala [9]

3.1. Vrste korozije

Vrste korozije se mogu klasifikovati prema izgledu korozionog oštećenja, prema mehanizmu djelovanja i sredini u kojoj se odvija korozija. Kako bi riješili problem, važno je odrediti vrstu

korozije. U prvoj fazi nastanka proizvoda treba napraviti plan potencijalnih mogućnosti pojave korozije, jer je na samom početku najlakše riješiti problem jednostavno i jeftino. Iako je ovo najbolji način, rijetko kad se mogu uzeti u obzir sve okolnosti do kojih može doći u procesu. Mnogo manje vremena troši se na sprečavanje problema, a mnogo više na umanjivanje nastalih šteta. Glavni faktori koji određuju tip korozije su oblik proizvoda, odnos materijala i okolnog prostora, čistoća i hrapavost površine itd. Većinom je za određivanje vrste korozije dovoljan samo vizuelni pogled ili upotreba instrumenata sa uvećanjem (slika 2). Određivanje vrste korozije pomaže u procesu zaštite od korozije. [10]



Slika 2. Podjela različitih oblika korozije prema načinu otkrivanja [10]

3.1.1. Vrste korozije prema izgledu korozionog oštećenja

Korozija se razlikuje i prema obliku i mjestu razaranja materijala:

Opšta korozija zahvata cijelu površinu materijala, lako se uočava (primjer korozija ugljeničnog čelika u vodi ili vazduhu);

Mjestimična (lokalna) napada samo djelove površine (primjer jamičasta ili piting korozija nekih nerđajućih čelika u kiselim sredinama), ovo je opasniji oblik korozije, jer se teže uočava i prati;

Selektivna napada samo određenu fazu ili komponentu složenog materijala (na primjer decinkacija mesinga u vodi);

Korozija u zazoru - se javlja zbog razlike u koncentraciji kiseonika, pH ili koncentracije hlorida na dijelu metala koji je zaštićen ili ograničen u odnosu na ostali dio;

Interkristalna korozija nastaje uz granicu zrna metala ili legure, teško je primjetna a izaziva promjene fizičkih osobina kao što su čvrstoća i žilavost;

Transkristalna korozija, najčešće se javlja u prisustvu hloridnih jona i sumporvodonika u visokolegiranim čelicima.

Takođe postoje i korozione pojave koje nastaju usled istovremenog štetnog uticaja mehaničkog, biološkog ili drugog tipa. Takve su na primjer:

naponska korozija, koja nastaje usled zajedničkog djelovanja korozionog medijuma i mehaničkih naprezanja;

erozijska korozija, nastaje zbog protoka fluida i javlja se zajedničkim dejstvom korozije i erozije zavisi od brzine protoka;

biokorozija - usled djelovanja flore i faune javlja se na brodovima i u lukama;

mikrobiološka korozija koja se odvija uz djelovanje bakterija.

Piting korozija se smatra jednim od najopasnijih i najraširenijih oblika korozionog napada budući da ona dovodi do perforacije metala i kasnije do potpunog oštećenja. Ona može da dovede i do vizuelnog oštećenja, što se najbolje vidi na arhitektonskim primjerima. [11]

3.1.2. Vrste korozije prema mehanizmu djelovanja

Prema mehanizmu djelovanja postoje dva tipa korozije: hemijska i elektrohemijska.

Hemijska korozija slijedi zakone hemijske kinetike heterogenih reakcija i predstavlja direktnu hemijsku reakciju metala sa sredinom. Sa druge strane **elektrohemijska korozija** slijedi zakone elektrohemijske kinetike i uključuje jonski i elektronski transport naelektrisanja. Pri hemijskoj reakciji reaktanti moraju biti u neposrednom kontaktu, elektronski transporti se dešavaju u ma kojem smjeru prolazeći vrlo kratak put i reakcija se dešava u ma kojem dijelu sistema. Kod elektrohemijske reakcije ne smije biti neposrednog kontakta između komponenata koje reaguju, a da bi se toplota reakcije pojavila u obliku utroška ili dobitka električne energije pravac prelaska svih elektrona mora biti istog smjera. [12]

3.1.3. Vrste korozije prema korozionim sredinama

Zavisno od sredine u kojoj se čelična konstrukcija i oprema nalaze, korozija može biti:

- Atmosferska korozija;
- Korozija u tlu;
- Korozija zbog lutajućih struja;
- Korozija u neelektrolitima;
- Korozija u elektrolitima;
- Korozija u moru;
- Korozija u betonu;
- Korozija u ljudskom tijelu;
- Kontaktna korozija.

Atmosferska korozija je najčešća vrsta korozije, njena vrijednost se razlikuje u zavisnosti od sredine (industrija, grad, more, planina). Parametri koji utiču su: sastav metala, odnosno legure; temperatura; sastav elektrolita i fizička svojstva; proizvodi korozije; pasivni filmovi; debljina elektrolita. [13]

Korozija u tlu nastaje kada na površinu metala djeluje vodena faza i obuhvata lokalne elektrohemijske procese. Zависи od: sastava tla, sadržaja vlage, pristupa atmosferskog kiseonika na površinu metala, biološkog (prisutnost sulfat redukujućih bakterija), pH vrijednosti i drugo.[13]

Korozija zbog lutajućih struja - Zbog prisutnosti vode u zemlji i soli otopljenih u njoj, svaka metalna struktura u zemljištu je podložna koroziji. Međutim, ako je metal dodatno izložen lutajućim strujama, proces postaje prirodno elektrolitički. Prema Faradejevom zakonu, brzina elektrohemijske reakcije zависи od struje koja teče između anode i katode. Kao posledica toga, metalna konstrukcija je uz uobičajenu koroziju izložena lutajućim strujama. To može uzrokovati stvaranje galvanskog para, što će značajno ubrzati proces korozije. [14]

Korozija u neelektrolitima - Tečni mediji koji ne provode električnu struju, kao na primjer: brom, rastopljeni sumpor, mnogi organski rastvarači (benzol, ugljentetrahlorid, hloroform i dr.), svrstavaju se u neelektrolite. U ovom procesu oksidacija metala i redukcija neke od komponenata iz tečnog medija odvija se istovremeno, što podsjeća na mehanizam djelovanja galvanskih spregova. [13]

Korozija u elektrolitima - Elektrohemijsku koroziju uzrokuje djelovanje korozionih galvanskih elemenata nastalih na površini metala izloženom elektrolitu. Na anodama se metal troši jonizacijom, tj. rastvaranjem u elektrolitu i oslobađa se višak elektrona (elektrolitička discocijacija), koji se kasnije kroz metal kreću ka katodama, plemenitijim djelovima površine na kojima se vežu sa oksidacionim sredstvima (tzv. depolarizatorima) iz okoline (elektrohemijska redukcija). U vodenim elektrolitima najčešći su oksidansi rastvoreni kiseonik i katjoni vodonika.[15]

Korozija u moru- Pod dejstvom morske vode korodiraju ne samo predmeti i objekti koji se nalaze u morskoj vodi, nego i predmeti koje morska voda povremeno ili periodično kvasi kao i mnoge metalne konstrukcije na pristaništima u primorju. Razlikuju se sledeće korozijske zone: zona atmosferske korozije; zona prskanja/plime - najveća brzina korozije; uronjena zona; zona morskog dna – mogućnost mikrobiološke korozije. [13]

Korozija u betonu- U građevinarstvu je raširena upotreba armirano betonskih konstrukcija: beton ojačan ugljeničnim čelikom. Beton je bazan medijum (pH>12) i pri tim uslovima čelik se nalazi u pasivnom stanju. Depasivacija čelika dovodi do korozije pri čemu se stvaraju šupljine, smanjuje

se nosivost konstrukcije zbog smanjenja poprečnog presjeka armature, mijenjaju se mehanička svojstva materijala. [14]

Korozija u ljudskom tijelu:

Danas su u upotrebi sve više implantati (plombe, vještački zglobovi, srčani umeci). Najvažnije je da materijal bude biokompatibilan, netoksičan za okolno tkivo i koroziono otporan jer postoji ograničenje u pogledu izbora rješenja za korozionu zaštitu.

Kontaktna korozija je oblik elektrohemijske korozije koja nastaje kada su najmanje dva metala različitih elektrodnih potencijala u kontaktu. Onaj koji je elektronegativniji predstavlja anodu i na njemu se odvija oksidacija, a elektropozitivniji metal je katoda sprega i odigrava se proces redukcije. [16]

3.2. Zaštita materijala od korozije

Metode zaštite od korozije mogu biti: elektrohemijske (anodna i katodna zaštita), obrada korozivne sredine (inhibitori) i zaštitne prevlake (metalne i organske).

Anodna zaštita

Principi anodne i katodne zaštite su veoma slični. Postoje dva načina zaštite koji se koriste:

- **Zaštita jednosmjernom strujom** – jednosmjerna struja pasivizira metal;
- **Zaštita protektorom** – metal koji se želi zaštititi spaja se sa protektorom koji je po pravilu pozitivno naelektrisan. [17]

Katodna zaštita se definiše kao smanjenje ili uklanjanje korozije metalnih konstrukcija, a postiže se tako što se konstrukcija polarizuje tako da se na njoj odvija katodna reakcija. Postoje dvije tehnike katodne zaštite:

- katodna zaštita sa galvanskom (žrtvovanom) anodom i

- katodna zaštita sa spoljnim izvorom struje:

a) Uspostavljanjem katodne zaštite sa spoljnim izvorom- metal se spaja na negativan pol izvora jednosmjerne struje tako da se na granici konstrukcija/elektrolit uspostavlja razlika potencijala pri kojoj se katodna reakcija odvija na cijeloj površini konstrukcije, a anodna se odvija na suprotnoj elektrodi, tj. anodi. Kao anode su u upotrebi najčešće inertni materijali koji imaju duži vijek trajanja;

b) Sistem katodne zaštite sa žrtvovanom anodom - konstrukcija se spaja sa elektrodom od materijala elektronegativnijeg nego što je materijal konstrukcije, žrtvovana anoda se nakon spajanja na konstrukciju počinje trošiti, a na konstrukciji se uspostavlja elektrodni potencijal pri kojem se odvija katodna reakcija. Anode se prilikom rada ovakvog sistema brzo troše, pa ih je potrebno povremeno mijenjati. [17]

Zaštitne prevlake se koriste za zaštitu raznih konstrukcija u velikom broju koroziono agresivnih sredina. Mogu biti: metalne (prevlake nikla, cinka, zlata i sl.); nemetalne (neorganske (konverzijske, anodizacione, keramičke, prevlake emajla i sl.); organske (premazi, boje i lakovi, polimerne prevlake i sl.). Njihova primarna funkcija je koroziona zaštita, dok sekundarna može biti ostvarivanje definisanih fizičkih svojstava površine, zaštita od trošenja, postizanje vizuelnog efekta, povećanje dimenzija istrošenih djelova. Prije nanošenja zaštitne prevlake neophodna je dobra priprema metalne površine, što podrazumijeva uklanjanje rđe, vlage, prašine i svega što bi moglo spriječiti dobro prijanjanje prevlake. Od metoda čišćenja površine treba izdvojiti: mehaničko čišćenje brušenjem, mlazom abraziva, čišćenje plamenom i hemijsku pripremu. [18]

4. NERĐAJUĆI ČELICI

Nerđajući ili koroziono postojani visokolegirani čelici su metalni materijali koji imaju veoma rasprostranjenu primjenu, počev od primjene u građevinarstvu pa do predmeta koji se koriste u svakodnevnoj upotrebi. Za farmaciju, petrohemiju i prehrambenu industriju ovi čelici su glavna vrsta materijala. Zahvaljujući sposobnosti za zavarljivost, našli su primjenu u proizvodnji konstrukcija i cjevovoda koji dolaze u kontakt sa opasnim hemikalijama. Njihova godišnja upotreba neprestano raste. Nerđajući čelici su legure željeza koje sadrže minimalno 10,5% hroma, a taj procenat može rasti i do 30. Pored ugljenika i hroma, ovi čelici sadrže i nikal, a u njihovom sastavu može se naći i molibden, titan, mangan, silicijum, volfram, kobalt, itd. [19]

Pored prvog uslova da nerđajući čelik mora da ima maseni udio hroma od 10,5% postoji i još jedan uslov za korozionu postojanost. Drugi uslov je homogena monofazna mikrostruktura. Najvažniji legirajući element nerđajućih čelika je hrom, koji im daje korozionu otpornost. Hrom iz čelika se spaja sa kiseonikom iz vazduha i stvara okside hroma Cr_2O_3 , pasivni film koji je tanak, a sprječava kontakt čelika sa okolinom i na taj način ne dolazi do korozije. Njegova debljina je od 1 do 5 nm, ali ima stabilnost i dobro prijanja na čelik. Može da se samoobnavlja, što znači da ponovo formira zaštitni sloj ako dođe do oštećenja prilikom obrade. Neophodno je prisustvo atmosferskog kiseonika da bi došlo do stvaranja hromovog oksida, tj. spajanje hroma iz čelika sa kiseonikom iz atmosfere, što je prikazano na slici 3. [20]



Slika 3. Samoobnavljanje pasivnog filma hromovih oksida na nerđajućem čeliku [21]

Presudan faktor za izbor nerđajućeg čelika za određenu primjenu ima otpornost prema koroziji. Laboratorijska ispitivanja i/ili iskustveni podaci pomažu pri odabiru pogodnog čelika za primjenu u datim uslovima. Pored izbora korozione sredine i uslova ispitivanja kao što su pH i temperatura,

na brzinu korozije utiču i elektrodni potencijal, gustina struje itd. Za ispitivanje pitting korozije neophodno je odrediti uslove nastajanja pitova, kritičnu temperaturu na kojoj se oni obrazuju i uslove koji dovode do zaustavljanja njihovog rasta. [22]

Prema mikrostrukturi nerđajući čelici se dijele u sledeće osnovne grupe:

1. feritni nerđajući čelici;
2. austenitni nerđajući čelici;
3. austenitno-feritni (dupleks) nerđajući čelici;
4. martenzitni nerđajući čelici;
5. precipitacijski ojačani nerđajući čelici. [23]

4.1. Austenitni nerđajući čelici

Austenitni Cr-Ni čelici primjenljivi su pri temperaturama od 600 °C do 750 °C. Uz veliku otpornost na puzanje austenitni čelici imaju i vrlo dobru hemijsku postojanost, kao i vatrootpornost. [24]

Austenitni nerđajući čelici uglavnom sadrže 0,02-0,15% C, 15-20% Cr, 7-20% Ni uz mogućnost dodavanja definisane količine molibdena, titana, tantala, azota. Svi dodaci, osim azota uslovljavaju stvaranje ferita u mikrostrukturi. Dodatak nikla i azota utiče na širenje austenitne površine i snižavanje temperature početka formiranja martenzita. Mikrostruktura austenitnih nerđajućih čelika može biti monofazno austenitna ili austenitno-feritna (sa 5-10% δ ferita). [25]

Osnovni zahtjevi za postizanje austenitne mikrostrukture u pogledu hemijskog sastava su:

- prisustvo ugljenika treba biti što niže radi povećanja otpornosti na koroziju;
- što veći maseni udio nikla (>8%) tako da bi nikl, kao gamageni element, prevladao alfageni efekat hroma i doveo do stvaranja austenitne mikrostrukture;
- prisustvo molibdena, titana i/ili tantala koji pospješuju nastanak 5-10% δ ferita, a i imaju uticaj na korozionu otpornost (interkristalna korozija);
- povećani procenat azota (0,2-0,4%) radi povećanja tvrdoće i otpornosti na naponsku i jamičastu („pitting“) koroziju.

Glavna svojstva austenitnih nerđajućih čelika su:

- nemogućnost usitnjavanja zrna;
- nemagnetičnost;
- veći napon i deformacija tokom zavarivanja u odnosu na feritne čelike;
- veoma dobra plastičnost;
- dodatkom molibdena, volframa i vanadijuma postiže se dobra rezistentnost na puzanje pri temperaturama većim od 600 °C;
- visoka žilavost, otpornost na koroziju i oksidaciju;
- visok odnos čvrstoća/masa;
- veoma postojani pri nižim temperaturama;
- austenitna struktura koja je postojana od „solidus“ do sobne temperature;
- površinski centrirana kubna (FCC) rešetka koja osigurava visoku deformabilnost.

Poznato je da termička obrada utiče na svojstva upotrebe i obrade, a time i na mogućnost primjene čelika. Pošto nema faznih transformacija austenitni čelici se ne mogu zakaliti ili poboljšati na taj način. [25]

Karakteristična područja primjene austenitnih čelika su:

- Čelik hrom-nikal-azot: industrija mlijeka i piva;
- Čelik hrom-nikal-molibden-azot: industrija celuloze, boje, tekstila;
- Čelik hrom-nikal-mangan-molibden-azot: uređaji u kontaktu sa morskom vodom. [26]

AISI 304 je svestran i široko korišten nerđajući čelik sa visokim antikorozivnim svojstvima. Ima izvrsna svojstva za oblikovanje i zavarivanje. Uravnotežena austenitna struktura omogućava da se izdrže visoke temperature bez mijenjanja svojstava metala. Često se koristi u petrohemiji, za proizvodnju posuđa otpornih na toplotu, elemenata kotlova i dimnjaka, spojnih elemenata i drugih proizvoda.

Nerđajući čelik je najpoželjniji i najčešće korišćen materijal u prehrambenoj industriji zbog povoljne kombinacije otpornosti na koroziju i mehaničkih osobina čvrstoće i izdržljivosti, sposobnosti za lako čišćenje i sterilizaciju bez smanjenja dobrih osobina, kao i zbog toga što ne daju ukus i boju hrani i piću. Takođe, estetski prednjači u poređenju sa drugim materijalima.

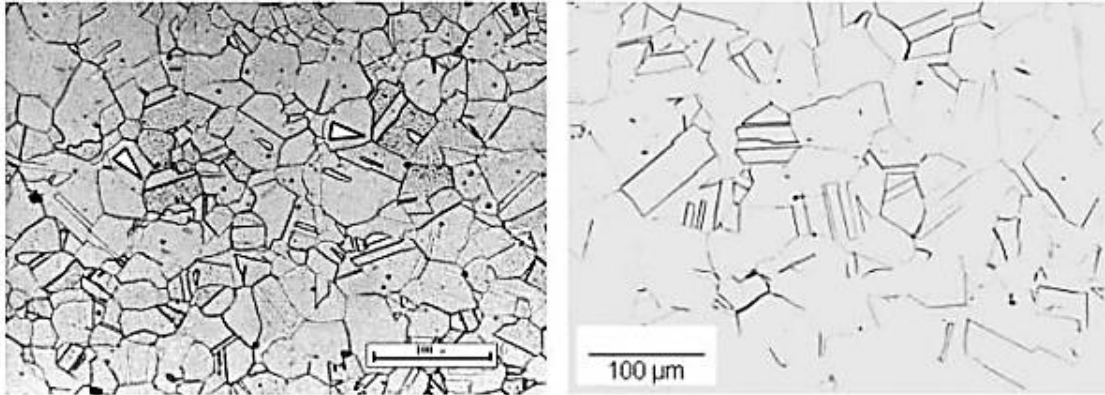
Cijena proizvodnje je jeftinija u odnosu na druge konstrukcije koje je potrebno zaštititi dodatnim prevlakama. Najčešće korišćeni nerđajući čelici u prehrambenoj industriji su austenitni čelici poput AISI 304 i AISI 316 koji sadrže 8 – 10% Ni. [27]

Jedan od načina postizanja veće trajnosti armirano-betonskih konstrukcija jeste upotreba određenih vrsta nerđajućih čelika, poput čelika 1.4301 (AISI 304) i 1.4401 (AISI 316), kao zamjena za armaturu u betonu, zbog njihove otpornosti na koroziju u betonu, čak i kada je u okolini prisutna velika koncentracija hlorida. Koroziona otpornost visokolegiranih austenitnih čelika kao armature u betonu u agresivnoj okolini dokazana je laboratorijskim istraživanjima i upotrebom u konstrukcijama. Jedan od najpoznatijih primjera je konstrukcija Port of Progreso u Yucátanu, Mexico, koja je sagrađena 1941. godine i predstavlja najstariju betonsku konstrukciju armiranu nerđajućim čelikom AISI 304. [28]

4.1.1. Mikrostruktura Cr-Ni austenitnih čelika

Termička obrada i hemijski sastav austenitnih Cr-Ni čelika podešavaju se tako da mikrostruktura na sobnoj temperaturi bude potpuno austenitna ili austenitna sa malim udjelom feritne faze. Zavisno od balansa alfa i gama legirajućih elemenata, mikrostruktura je ili potpuno austenitna ili austenitno feritna.

Na slici 4 a) je prikazana mikrostruktura čelika sa 100 % austenita, a na slici 4 b) mikrostruktura čelika koji pored austenita sadrži i određeni udio visokotemperaturnog δ -ferita. Zbog naknadne termičke obrade i segregacije alfa i gama legirajućih elemenata (najviše hroma) tokom kristalizacije nastaje feritna faza. Zapreminski udio δ -ferita ne prelazi 2% do 3%. U određenim uslovima prisustvo δ -ferita može smanjiti duktilnost i žilavost austenitnih čelika. [29]



Slika 4. Mikrostruktura Cr-Ni austenitnog čelika: a) potpuni austenit, b) austenit i δ -ferit [29]

4.2. Legirajući elementi i njihov uticaj na osobine čelika

U zavisnosti od toga da li utiču na nastajanje karbidne, austenitne ili feritne faze, razlikuju se legirajući elementi u čeliku. Svaki od njih pruža čeliku niz osobina, a termičkom obradom i plastičnom preradom se postižu željene osobine, pri čemu legiranje predstavlja samo osnovu za to.

Legirajući elementi se dijele u dvije grupe:

- Stabilizuju ferit - alfa-geni elementi: Mo, Si, V, Nb, Ti, Al, W;
- Stabilizuju austenit - gama-geni elementi: Ni, Mn, Cu, C, N. [30]
-

Hrom (Cr)

Hrom je najvažniji legirajući element zaslužan za formiranje pasivnog filma. Nijedan drugi legirajući element nije sposoban da formira pasivni film, ali može da utiče na efikasnost hroma da obrazuje ili održava ovaj film. Pasivni film se formira već pri sadržaju hroma od 10,5%, ali štiti od korozije samo u blagim atmosferskim uslovima. Povećanjem masenog procenta hroma od 17 do 20%, koliko ima u austenitnim nerđajućim čelicima, ili 26 do 29%, u feritnim nerđajućim čelicima, utiče se na povećanje stabilnosti pasivnog filma. Ukoliko se hrom doda u većem

procentu, može negativno da utiče na zavarljivost, mehaničke osobine i drugo, pa je rješenje dodavanje drugih elemenata da bi se povećala efikasnost korozivne otpornosti. [31]

Nikal (Ni)

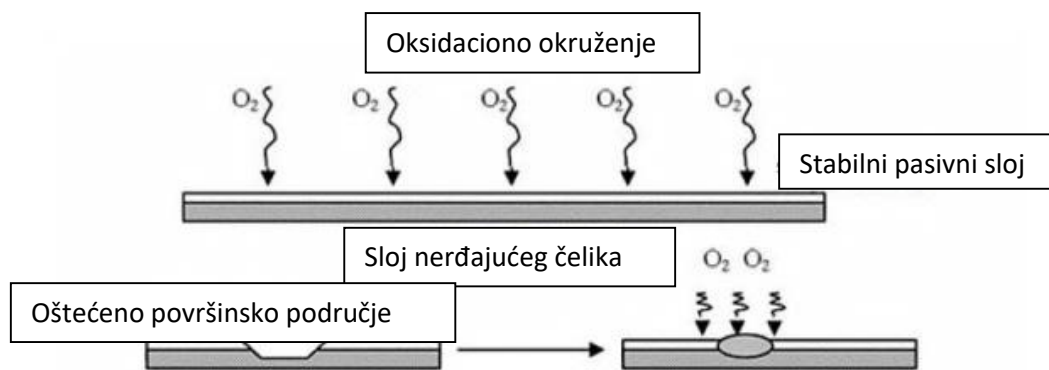
Nikal kao legirajući element utiče tako što smanjuje krtost i povećava granicu tečenja. Stabilizuje austenitnu strukturu kod nerđajućih hrom-nikl čelika nikla i poboljšava mehaničke i proizvodne osobine čelika. Nikal spada u gamagene legirajuće elemente, proširuje područje austenita, a ne stvara karbide. Dodatkom ovog elementa povećava se žilavost konstrukcionih čelika, kao i stabilnost prema koroziji (uz minimalni sadržaj od 12 % hroma). Nikal stvara intermetalne spojeve Ni_3Ti i Ni_3Al u precipitacijski (PH) čelicima. Zbog visoke cijene često se kombinuje sa drugim elementima. [32]

Ugljenik (C)

Ugljenik omogućava kaljivost i primjenljivost martenzitnih nerđajućih čelika na povišenim temperaturama. Na mjestima gdje je stabilnost pasivnog filma narušena ugljenik djeluje nepovoljno, jer obrazuje karbide hroma na granicama zrna i stvara zone sa veoma malim procentom hroma. [33]

4.3. Korozija i inhibitori nerđajućih čelika

Nerđajući čelici svoju visoku otpornost na koroziju imaju zbog pasivnog oksidnog filma bogatog hromom koji se obrazuje procesom oksidacije u okolini koja sadrži dovoljno kiseonika. Iako je ovaj zaštitni film hromovog oksida (Cr_2O_3) veoma tanak, od 1 do 3 nm i vizuelno nevidljiv, štiti metalnu površinu od kontakta sa okolinom, prijanjajući za nju, što omogućava efikasno zaustavljanje elektrohemijskih reakcija koje izazivaju koroziju. Ako dođe do toga da se uništi na neki način, ima sposobnost samoobnavljanja u oksidacionom okruženju (slika 5). [34]

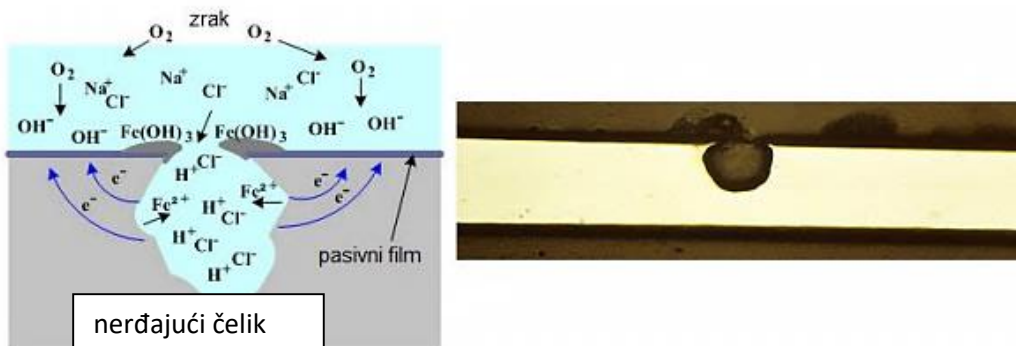


Slika 5. *Mehanizam samoobnavljanja pasivnog sloja hromovih oksida na površini* [34]

Nerđajući čelici posebno su osjetljivi na piting koroziju u rastvorima koji sadrže jone halogenida kao što su hloridi. Zato morska voda i rastvori koji imaju povećane koncentracije hlorida predstavljaju rizik za nastajanje rupičaste korozije. Hloridi su najčešći uzročnici procesa korozije, jer su to anjoni jake kiseline i većina metalnih katjona pokazuje dobru rastvorljivost u rastvorima hlorida. Hloridi su relativno mali anjoni sa velikom snagom difuzije koja ometa proces pasivacije. Ukoliko su sulfidi prisutni, može doći do povećanja agresivnosti rastvora, a sulfati sa druge strane smanjuju rizik od nastanka korozije. Parametri kao što su povećana temperatura, niski pH i dodatak oksidativnih hemikalija (npr. hlorisanje) utiču na povećanje vjerovatnoće pojave korozije. [35]

Najčešći tipovi korozije koji se javljaju su rupičasta, naponska i interkristalna korozija. Zajednička karakteristika za sve vrste je da se pasivnost neće spontano povratiti, ako se ne primijene uslovi koji su doveli do njenog narušavanja, odnosno pojave depasivacije. U ovakvim uslovima nerđajući čelici korodiraju veoma brzo, što dovodi do velikih problema, prvenstveno na nosivim konstrukcijama. [36]

Joni hlora pomažu lokalnom oštećenju pasivnog sloja. Okolina sa neoštećenim pasivnim slojem predstavlja katodu, a mjesto narušavanja pasivnog sloja se smatra galvanskom ćelijom u kojem izloženi metal bude anoda (slika 6). Brza korozija anode se dešava zbog nepovoljnog odnosa površine anode i katode. Hloridni joni migriraju kako bi postigli stanje ravnoteže sa pozitivnim jonima metala koji stvaraju okruženje niske pH vrijednosti. Ovako formirano okruženje vremenom postaje agresivnije, a šanse za repasivaciju sve manje. Rupičasta korozija je često neotkrivena dok ne dovede do propuštanja rastvora, jer su „napadi” na površini mali i pokriveni produktima korozije. [37]



Slika 6. *Mehanizam nastanka rupičaste korozije (lijevo); mikrostrukturalna traka u području oštećenja, čelik AISI 304 (EN 1.4301) [37]*

Efikasan i ekonomičan metod za smanjenje rastvaranja metala u agresivnim sredinama jeste upotreba inhibitora. Veliki broj organskih molekula koji sadrže elektronegativne funkcionalne grupe kao što su p-elektronski sistemi (na primjer dvostruke ili trostruke veze, aromatični prstenovi) i/ili heteroatomi (N, S, P, O) predloženi su za inhibiciju opšte korozije metala. Postoji nekoliko mehanizama za objašnjenje njihovih inhibitorских svojstava, uključujući adsorpciju na oksidnom filmu između inhibitora i agresivnih anjona, interakciju između katjona i agresivnih anjona i pore koje začepuju oksidne filmove. [38]

Organski inhibitori djeluju na način da se adsorbuju na površinu metala ili reaguju sa korozionim proizvodima na površini čime dovode do formiranja zaštitnog sloja, najviše zbog prisutnosti polarnih funkcionalnih grupa u molekularnoj strukturi. Među najefikasnijim jedinjenjima korišćenim za inhibiciju korozije ubrajaju se ona jedinjenja koja sadrže heteroatome poput sumpora, azota, fosfora i kiseonika, što se može objasniti prisustvom praznih d orbitala koje mogu stvarati koordinacione veze sa atomima koji imaju slobodne elektronske parove odnosno one koji mogu donirati elektrone.

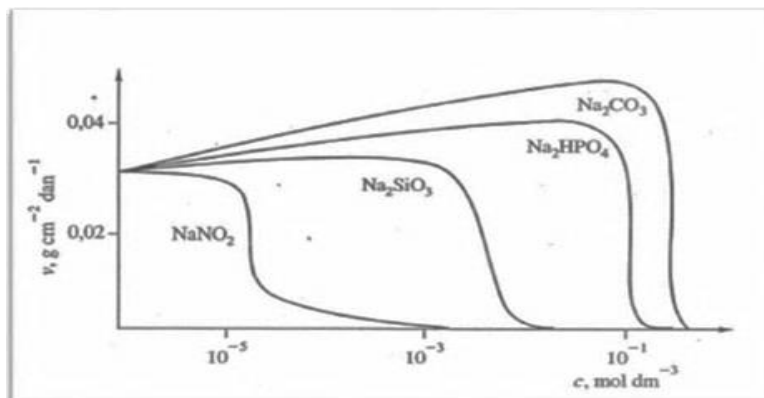
5. INHIBITORI

Pod inhibitorima korozije smatraju se supstance koje pri malim vrijednostima koncentracije nakon uvođenja u korozionu sredinu mogu da smanje, ali ne i da spriječe elektrohemijску koroziju. Svojstva inhibitora su se mijenjala kroz vrijeme, u periodu prije 60-ih godina traženo je da inhibitori budu djelotvorni, od 60-te do 80-te godine da budu i ekonomični, a od 80-te, pa do danas, da budu i ekološki prihvatljivi. U ne tako davnoj prošlosti korišćeni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije (kao što su šestovalentni hrom, arsenovi oksidi, nitriti) za koje je u međuvremenu pokazano da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu. Iz navedenog razloga se danas istražuju novi inhibitori velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nijesu toksični za ljude, kao i za organizme sa kojima će biti u dodiru, te da su biorazgradivi. Kao zeleni inhibitori korozije primjenu su našli biljni ekstrakti i medicinski lijekovi. [2]

5.1. Klasifikacija i mehanizam djelovanja inhibitora

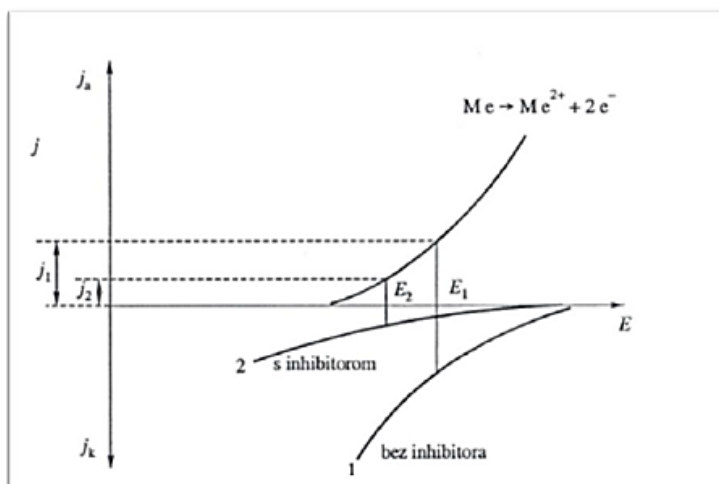
Inhibitor korozije može uticati na smanjenje brzine korozije na dva načina: prvi način je da promijeni koroziono okruženje u manje koroziono, a drugi način je da reaguje sa površinom metala i pruža korozionu zaštitu. U zavisnosti od vrste interakcije inhibitori se dijele na dvije klase: modifikatori sredine i adsorpcioni inhibitori. Na osnovu hemijskog sastava dijele se na neorganske i organske, a prema mehanizmu djelovanja na elektrohemijški proces korozije na anodne, katodne i mješovite. [39]

Kod anodnih inhibitora obrazovanjem nerastvornih zaštitnih opni dolazi do smanjenja brzine korozije zbog smanjenja brzine prelaza jona metala u rastvor ili smanjenja površina anodnih djelova metala. Oni imaju zaštitno dejstvo pri pH 6,5-10,5. Primjer anodnih inhibitora su: hromati, molibdati, volframati, itd. Na slici 7 je prikazana zavisnost djelovanja različitih anodnih inhibitora na koroziju željeza u zavisnosti od koncentracije prisutnog inhibitora. [39]



Slika 7. Zavisnost djelovanja različitih anodnih inhibitora korozije željeza od koncentracije [1]

Usporavanje dijela katodne reakcije korozije ili smanjenje katodnih djelova površine metala su načini na koji djeluju katodni inhibitori. Na slici 8 je predstavljeno kako se usporava reakcija izdvajanja vodonika redukcijom jedinjenja arsena, bizmuta i antimona u kiselim sredinama. Kada su u pitanju neutralni i bazni rastvori neorganski joni fosfati, silikati i borati formiranjem zaštitnog sloja utiču na usporavanje reakcije tako što limitiraju difuziju kiseonika do površine metala. [2]



Slika 8. Djelovanje katodnih inhibitora na korozioni sastav [1]

Mješoviti inhibitori usporavaju i anodnu i katodnu reakciju. To su najčešće organska jedinjenja koja se adsorbuju na metalnu površinu, stvarajući jedinjenja koja imaju oblik kao zaštitni monomolekulski filmovi, pa se nazivaju i adsorpcioni inhibitori. Najpoznatiji su želatin, agar-agar,

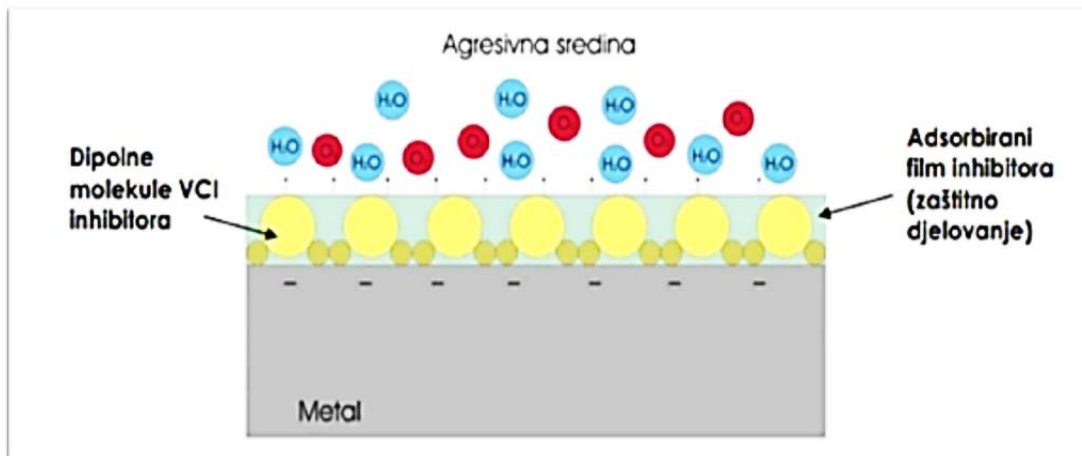
skrob, tanin, K-glukonat. U ovu grupu inhibitora ubrajaju se i acetilen i njegovi derivati, soli organskih kiselina, jedinjenja sa N (amini) i njihove soli (nitrati), jedinjenja sa S, merkaptani, sulfidi. [40]

5.2. Isparljivi inhibitori korozije

Isparljivi inhibitori korozije čine posebnu grupu inhibitora koji uglavnom štite metale od atmosferske korozije. To su uglavnom organske materije u čvrstom agregatnom stanju koje imaju dovoljno visok pritisak para da bi procesom sublimacije učinile nekorozivnim okolni vazduh ili neki drugi gas. Izrađuju se kao prah ili se njihovim alkoholnim rastvorom natapaju papiri, odnosno suđeraste stvari. Isparavanjem, ovi inhibitori pokrivaju metalnu površinu. Njihova para pri kontaktu sa metalom prelazi u monomolekularni tanki film koji jonskim dejstvom pravi zaštitu metalu, što je prikazano na slici 9. Molekuli korozionih inhibitora organskog porijekla su dipolni, tako da se dio molekula koji je pozitivan veže za površinu metala, a onaj koji je negativan je hidrofoban i na taj način razdvaja predmet od okoline. Formirani film se dalje održava i nanovo nadomješta daljom kondenzacijom pare. [41]

Svojstva isparljivih inhibitora su:

- Visoka otpornost adsorbovanog zaštitnog sloja na koroziju;
- Organska jedinjenja velike molekulske mase, koja prijanjaju na metalnu površinu stvarajući zaštitu koja štiti metal od korozije koju je izazvao neki uzrok (atmosfera, H₂S, kiseline, baze, soli, itd.);
- Upijaju zaštitni sloj čime sprječavaju kontakt fluida i metala;
- Uz to zaštitni sloj inhibitora sprječava jone da migriraju sa površine metala u dati rastvor;
- Zaštitni sloj se održava i kod niskih vrijednosti pH;
- Dobra otpornost na temperaturama i dobra toplotna stabilnost pri temperaturi do 300 °C. [41]



Slika 9. Mehanizam djelovanja isparljivog inhibitora korozije [41]

5.3. Taložni inhibitori

To su inhibitori koji formiraju zaštitne filmove na površini metala. Zaštitni film se stvara izlučivanjem materija iz medija ili metala na površinu metala i time se zaustavlja proces korozije. Stvoreni zaštitni film koči reakciju i katodnog i anodnog tipa. Na primjer, tvrda voda je mnogo manje opasna u pogledu korozije od meke vode zbog izlučivanja kalcijuma i magnezijuma na samoj površini metala. Nataloženi molekuli kalcijuma i magnezijuma predstavljaju zaštitni film koji sprečava napredovanje korozije. Najzastupljeniji predstavnici ovih inhibitora su silikati i fosfati. Iako fosfati i silikati ne daju toliki stepen zaštite kao hromati i nitriti, oni nalaze svoju veliku primjenu u sastavima gdje se insistira da medij, kojem se dodaje inhibitor, ne bude otrovan, npr. prehrambena industrija. [42]

5.4. Optimalna koncentracija inhibitora

Određivanje tačne koncentracije inhibitora ima veliki značaj, jer ne pokazuje svaka koncentracija dobro dejstvo. U nekim slučajevima koncentracija koja je prevelika ili premala postiže suprotan učinak i djeluje aktivirajuće na koroziju metala. Da bi inhibitor pokazao dobro dejstvo, mora se odrediti odgovarajuća količina inhibitora koja će se dodati. Pojedini inhibitori ako su prisutni u koncentraciji koja nije dovoljna utiču samo na promjenu raspodjele, ali ne smanjuju intenzitet

korozije. Zato je bitno da se za svaki korozioni sistem/rastvor zasebno odredi koncentracija koja je djelotvorna. Takođe poželjno je smanjiti potrošnju inhibitora iz ekoloških i ekonomskih razloga.[1]

Kako bi se napravio izbor odgovarajućeg inhibitora moraju se uzeti u obzir njegova hemijska svojstva i uslovi pod kojima korozija nastaje u kontaktu metala i medijuma. Faktori koji se najčešće uzimaju pri odabiru inhibitora su: fizičke osobine, temperatura, usaglašenost sa drugim sastojcima rastvora, degradacija u toku vremena, cijena, itd. [1]

5.5. Efikasnost inhibitora

Uspješnost inhibicije korozije se izražava faktorom usporenja:

$$f_u = (V_{kor})_{bez\ inhibitora} / (V_{kor})_{sa\ inhibitorom}$$

Odnosno stepenom inhibicije:

$$\eta_i = ((V_{kor})_{bez\ inhibitora} - (V_{kor})_{sa\ inhibitorom} / (V_{kor})_{bez\ inhibitora}) \cdot 100\%$$

Veoma je važno da inhibitori pokazuju dejstvo pri malim koncentracijama, prvenstveno iz ekonomskih razloga. Poželjno bi bilo da stepen inhibicije bude od 80 do 90%, a faktor usporenja od 5 do 50, što znači da inhibitor usporava koroziju toliko puta. Mnogi faktori utiču na efikasnost inhibitora kao: vrsta metala, sastav i koncentracija korozione sredine, pH vrijednost i temperatura, zatim tip i koncentracija inhibitora. Inhibitori koji imaju visok stepen zaštite za jednu vrstu metala, mogu da ne djeluju ili čak negativno da utiču na drugi tip metala [43]

5.6. Korozija nerđajućih čelika

Kod nerđajućeg čelika se najčešće javljaju sledeći tipovi korozije: piting, međukristalna, kontaktna i naponska korozija.

Piting korozija najčešće počinje tako što se probije pasivni sloj na površini metala i na tim mjestima formira se lokalna galvanska ćelija, mala površina aktivnog metala predstavlja anodu, a veća površina je katoda. Neophodni uslovi za formiranje korozije ove vrste su nemogućnost polarizacije anodnih površina, pod uticajem anodnog toka struje i neaktivacija ostale površine pod uticajem katodne struje. Ovakvi uslovi nastaju na primjer u prisustvu aktivnih jona (Cl^- , Br^-) sa jedne strane i istovremenim prisustvom oksidansa. [2]

Međukristalna korozija predstavlja jedan od većih nedostataka hrom-nikl austenitnih čelika. Nastaje usled elektrohemijske heterogenosti površine, tj. usled rada lokalnih galvanskih spregova. Pojava nekih mikrostrukturnih faza na ovim granicama (kao što su karbidi, sekundarni ferit) povezana je sa nastajanjem elektrohemijske heterogenosti površine. Ove faze sadrže veći udio hroma nego osnovni austenitni čvrsti rastvor, zbog čega dolazi do umanjenja masenog udjela hroma u djelovima blizu granica zrna i do korodiranja. Takođe je moguće da neke od ovih faza sadrže i manje hroma, pa se pojavljuju kao elektrohemijski manje stabilne. Prisustvo ugljenika koji formira sa hromom karbide ima važan uticaj na pojavu ove korozije. Međukristalna korozija izaziva velike gubitke čvrstoće konstrukcije, a promjene su gotovo nevidljive. [44]

Postoje dva tipa kontaktne korozije: galvanska, koja nastaje kontaktom nerđajućeg čelika i drugih metala i drugi tip koji se javlja usled pukotina ili u kontaktu sa nemetalima. Galvanska korozija se rijetko javlja, dok je drugi tip češći i javlja se kod različitih jedinjenja formiranjem tzv. koncentracionih spregova. [45]

Naponska korozija čelika nastaje kao posledica zajedničkog djelovanja elektrohemijskih i mehaničkih faktora. Do elektrohemijskog nagrizanja metala dolazi po uskim pukotinama nastalim usled mehaničkog naprezanja. Kao rezultat toga, na određenim mjestima se javljaju izraženije pukotine i pogoršanje mehaničkih osobina. Mjesta nastajanja ovih pukotina mogu biti međukristalna, međukristalno-transkristalna i čisto transkristalna. Ova vrsta korozije je najčešće lokalizovanog tipa. Naponska korozija predstavlja problem za određene tipove materijala, među kojima je i nerđajući čelik. [45]

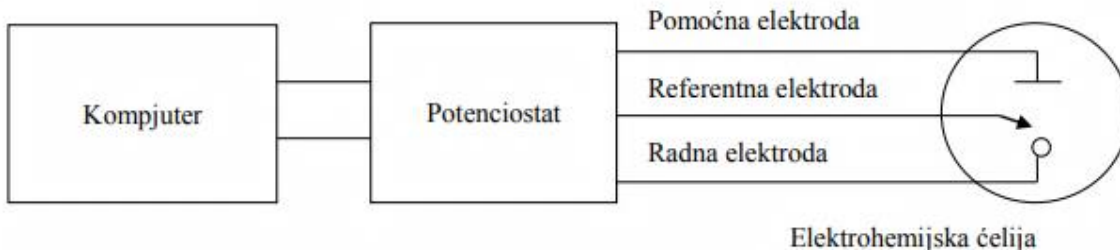
6. METODE ISPITIVANJA

6.1. Elektrohemijske metode

Ove metode ispitivanja se zasnivaju na mjerenju odgovora sistema pri upotrebi jednosmjerne ili naizmjenične struje ili potencijala. Ukoliko se primjenjuje jednosmjerna struja (DC) upotrebljavaju se metode polarizacije koje kontrolišu ili struju ili potencijal, pa razlikujemo galvanostatsku i potenciostatsku polarizaciju. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravih i mjerenjem polarizacionog otpora određuje se brzina korozije ako se primjenjuje jednosmjerna struja. Sve ove metode spadaju u indirektno. Elektrohemijska mjerenja se izvode u troelektrodnom sistemu koji se sastoji od radne, pomoćne i referentne elektrode. Radna elektroda je metal koji se ispituje, pomoćna je žica ili pločica od platine, a potencijal radne elektrode se određuje u odnosu na referentnu elektrodu. [17]

6.1.2. Potenciostatska polarizacija

Na korozione procese može se djelovati polarizovanjem pomoću spoljašnjeg električnog kruga, ili takvom izmjenom sastava elektrolita koja utiče ili na parametre katodnog ili anodnog procesa (struju izmjene, korozionu struju, prenapone, polarizaciju, nagibe polarizacionih krivih). Polarizacione krive su prikazane kao grafik zavisnosti struje od potencijala. Određivanje ovih krivih kod potenciostatske polarizacije predstavlja određivanje konstantne vrijednosti potencijala radnoj elektrodi, a zatim mjerenje neto struje u prostoru između radne i pomoćne elektrode. Blok-šema za potenciostatska mjerenja je prikazana na slici 10. Njen centralni dio čini potencioostat koji održava zadatu vrijednost potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu. [46]



Slika 10. Opšta blok-šema aparature za potenciostatska mjerenja [46]

6.1.3. Metoda linearne polarizacije

Polarizacioni otpor ili otpor Faradejovoj reakciji (R_p) definiše se kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Prema Mansfeldu odnos struje i potencijala u blizini korozionog potencijala je linearan, a polarizacioni otpor (R_p) se određuje iz nagiba pravca prema jednačini:

$$R_p = \frac{S \cdot \Delta E}{\Delta I}$$

gdje su:

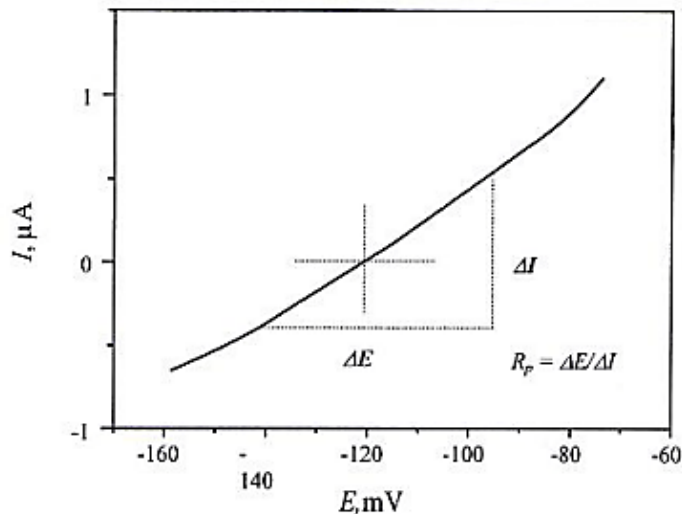
R_p -polarizacioni otpor, $k\Omega/cm^2$;

S -površina elektrode, cm^2 ;

E -potencijal, mV;

I -jačina struje, A

Na slici 11 prikazan je postupak određivanja polarizacionog otpora u potencijalu u blizini korozionog potencijala. Iz slike je vidljivo da se polarizacioni otpor određuje prema potencijalu otvorenog strujnog kruga u području polarizacije ± 20 mV, zbog čega ova metoda spada u nedestruktivne metode i omogućava mjerenja polarizacionog otpora uzoraka u vremenu. Veća otpornost materijala koroziji u korozionoj sredini je rezultat većih vrijednosti polarizacionih otpora. [47]



Slika 11. *Određivanje polarizacionog otpora prema Mansfeldu [47]*

6.1.4. Jednačine kinetike korozionog procesa

Osnovna jednačina kinetike korozionog procesa je Wagner-Trudova jednačina:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta z F \eta}{RT}} \right)$$

Gdje su:

j -gustina struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$];

j_0 -gustina struje izmjene;

z -broj elektrona

η -prenapon, $\eta = E - E_0$

F -Faradejeva konstanta, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R -univerzalna gasna konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T -termodinamička temperatura [K]

α, β -koeficijenti prenosa (vrijednost od 0 do 1)

Ova jednačina se u praksi svodi na jednostavnije. Tafelova jednačina i Štern Gerijeva jednačina predstavljaju najrasprostranjenije pojednostavljene oblike ove jednačine. Kod anodne polarizacije, kada je $\eta \gg RT/\beta n'F$, Tafelova jednačina dobija oblik:

$$j = j_{kor} \left[e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right)} \right]$$

Anodna i mjerena struja imaju približno jednake vrijednosti. Kod katodne polarizacije, kada je $-\eta \gg RT/\alpha nF$, Tafelova jednačina dobija oblik:

$$j = j_{kor} \left[e^{\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta \right)} \right]$$

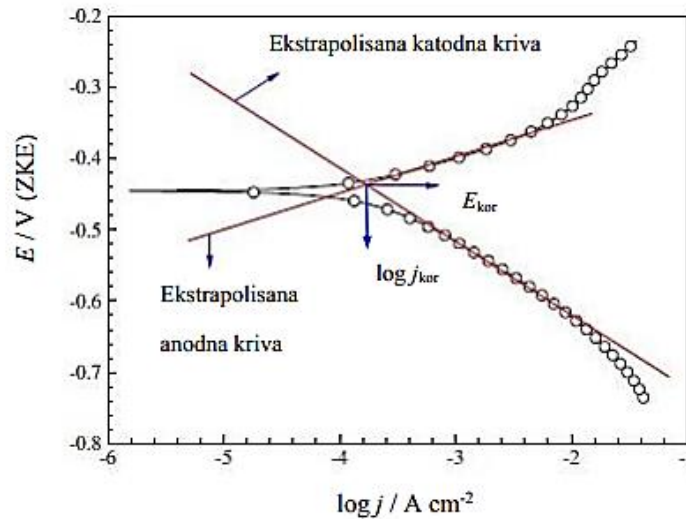
Katodna i mjerena struja imaju približno jednake vrijednosti.

Ako se prethodne jednačine logaritmuju i riješe po η dobiće se:

$$\eta = - \left(\frac{2,3RT}{\alpha n F} \right) \log j_{kor} + \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log j_a$$

$$-\eta = - \left(\frac{2,3RT}{\beta n F} \right) \log j_{kor} + \frac{2,3RT}{\beta n F} \log j_k$$

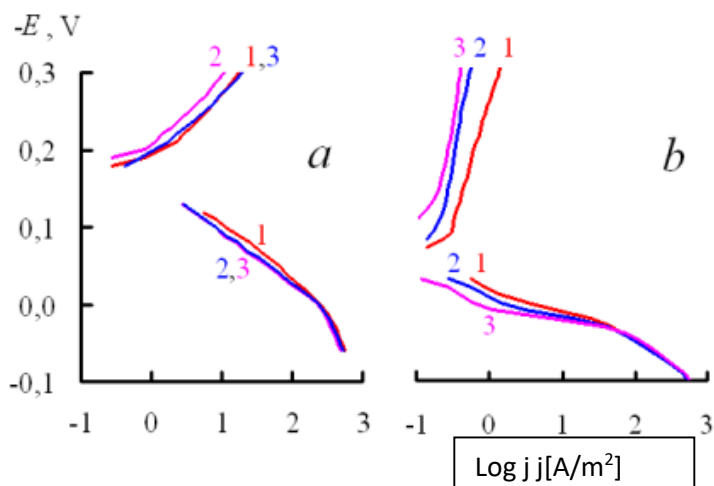
Tafelova jednačina koja predstavlja linearnu zavisnost logaritma gustine struje i prenapetosti ima isti oblik $|\eta|=a+b \log j$ kao prethodno navedene jednačine. Tafelov nagib anodne polarizacije je: $b_a = 2,3RT/\alpha nF$ i za katodnu: $b_k = 2,3RT/\beta nF$. Tačka presjeka čija je ordinata E_{kor} , a apscisa $\log j_{kor}$ dobija se ekstrapolacijom Tafelovih dijelova na polarizacionim krivima (slika 12). [48]



Slika 12. *Određivanje korozionih parametara Tafelovom metodom [49]*

7. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

U radu [52] korozija čelika AISI 304 ispitivana u hloridnoj kiselini uz dodatak inhibitora kao što su derivati triazola, bilo da je korišćen sam ili u smješi sa heksametilen-tetraaminom (urotropinom), pri čemu su korišćene metode mjerenja gubitka mase, potenciometrijske i polarizacione metode. U 2 M rastvoru HCl na temperaturi 20 °C katodni i anodni nagibi pokazuju vrijednosti bliske uočenim za pojedinačne komponente legure, odnosno željezo (0,115 i 0,065V) i nikal (0,115 i 0,070 V) u rastvorima koji sadrže hloride. Bez dodatka inhibitora $E_{\text{corr}} = -0,14\text{V}$, dok se dodatkom inhibitora povećava $E_{\text{corr}} = -0,05\text{V}$ (slika 13).

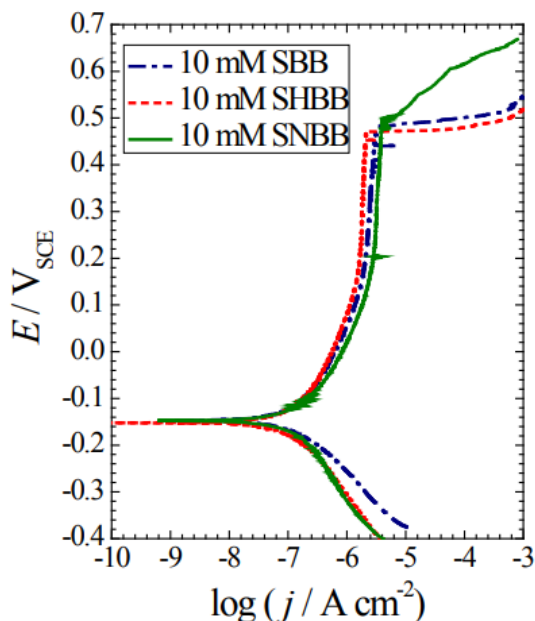


Slika 13. Krive polarizacije čelika AISI 304 u 2M HCl a) uz dodatak 5mM triazola b) 1mM triazola + 4mM urotropina; izlaganje elektrode rastvoru, min: 1-1; 30-2; 120-3 [52]

Morfološkim i elektrohemijским ispitivanjem nerđajućeg čelika AISI 304 u 3% rastvoru NaCl u odsustvu i prisustvu različitih koncentracija benzimidazola utvrđeno je da sve ispitivane koncentracije inhibitora povećavaju potencijal korozije. Benzimidazol ima heteroatom i nudi niske steričke smetnje što ga čini dobrim inhibitorom, naročito u kiselim sredinama. Efikasnost inhibicije je procijenjena za šest različitih koncentracija inhibitora, pri čemu je za sve koncentracije uočen porast potencijala korozije. Mjerenjem je dobijeno da su prosječne vrijednosti dubine jamica uz primjenu inhibitora najmanje 8 puta manje od vrijednosti dobijenih bez upotrebe inhibitora. U 3% rastvoru NaCl bez inhibitora izmjerene su vrijednosti $E_{\text{corr}} = -239\text{mV}$, a $R_p = 31,05\text{ k}\Omega$, bez prisustva inhibitora. [53]

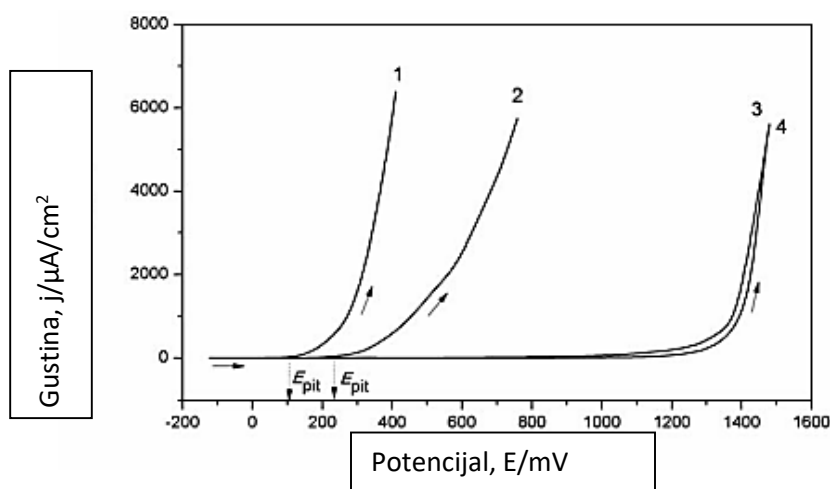
Uticaj koncentracije adenina na koroziju AISI 304 čelika proučavana je u rastvoru hloridne kiseline. Na osnovu Tafelove ekstrapolacije uočeno je da je adenin djelovao kao inhibitor mješovitog tipa, a takođe je efikasnost inhibicije povećana sa porastom koncentracije adenina. Utvrđeno je da se adsorpcija adenina događa na površini čelika prema Langmir-ovoj izotermi. Efekat inhibicije korozije raste sa porastom temperature za istu koncentraciju adenina. U 1,1M rastvoru hlorida, bez prisustva inhibitora izmjeren je korozioni potencijal $E_{\text{corr}} = -396 \text{ mV}$ i gustina struje korozije $j_{\text{corr}} = 0,046 \text{ mA/cm}^2$. Dodatkom 0,5 mmol/l inhibitora korozioni potencijal je bio $E_{\text{corr}} = -382 \text{ mV}$, a $j_{\text{corr}} = 0,024 \text{ mA/cm}^2$, uz efikasnost inhibitora 48 %. [54]

Kao inhibitori piting korozije hrom-niklovog čelika u 0,1 M rastvoru NaCl korišćena su jedinjenja tri derivata Šifovih baza. Potenciodinamička polarizacija pokazala je značajne pomake u pomjeranju potencijala prema pozitivnim vrijednostima sa porastom koncentracija inhibitora. Metodom potenciodinamičke polarizacije (slika 14) su primijećene prilično male varijacije u parametrima koje su proizašle iz promjene funkcionalne grupe vezane za terminalni aromatični prsten molekula inhibitora. Tako je dokazano da priroda funkcionalnih grupa vezanih za aromatične aldehide ne mijenja u velikoj mjeri inhibiciju korozije u neutralnom rastvoru hlorida. [5]



Slika 14. Potenciodinamička polarizacija uzorka čelika AISI 304 u 0,1 M NaCl u prisustvu 0,01 M inhibitora [5]

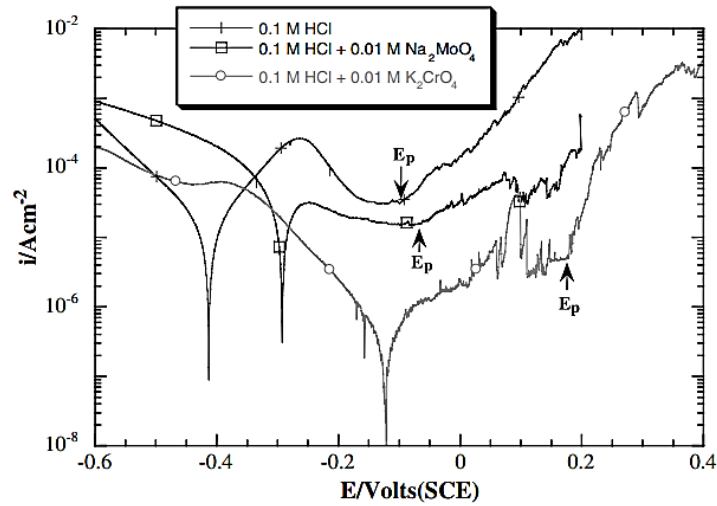
U radu [55] ispitivana je piting korozija nerđajućeg čelika AISI 304 u rastvoru hlorida sa prisustvom i bez prisustva nitrata ili sulfatnih jona. Prisustvo natrijum-hlorida utiče na razaranje pasivnog filma, tamo gdje je struktura ili debljina pasivnog sloja već narušena. Tu dolazi do formiranja jamica, a manju vjerovatnoću za piting koroziju predstavlja prisutnost jona koji su dominantniji u odnosu na hloridne o izbacaju ih sa površine metala ili otežavaju njihovu adsorpciju. Ukoliko se u rastvor sa hloridnim jonima dodaju supstance koje sadrže sulfate ili nitrata piting potencijal se pomjera u anodnu oblast i nerđajući čelik postaje otporniji. Na slici 15 je prikazano da je u rastvoru hlorida bez prisustva nitrata najmanja otpornost nerđajućeg čelika. Kako se povećava procenat nitrata, raste i otpornost prema koroziji.



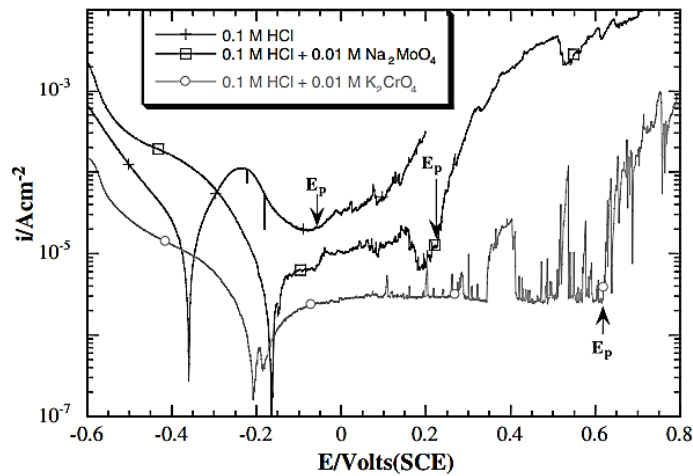
Slika 15. Anodne krive polarizacije za nerđajući čelik AISI 304 u 0,2 M NaCl: (1) bez nitrata (2) 0,01M (3) 0,02M i (4) 0,1M NaNO₃, respektivno [55]

Isti čelik je ispitivan i u rastvoru NaCl bez i sa dodatkom NaNO₂ i Na₂WO₄. Rezultati su pokazali da dodavanje inhibitora poboljšava stvaranje pasivnog filma naznačeno povećanjem vrijednosti potencijala korozije, povećanje otpora pasivnog filma i polarizacione otpornosti. [56]

Oba tipa čelika koji su korišćeni u ovom radu ispitivana su u 0,1 M hloridnoj kiselini uz prisustvo kalijum hromata i natrijum-molibdata kao inhibitora. Hromat i molibdat utiču na nukleaciju jamica deaktiviranjem mjesta gdje se javljaju i smanjenjem njihove veličine. Niža gustina pasivne struje koju pokazuju čelici u prisustvu inhibitora u poređenju sa čistim HCl ukazuje na to da je pasivnost stabilnija u prisustvu inhibitora. Metoda koja je korišćena je potenciodinamička polarizacija (slike 16 i 17). [57]



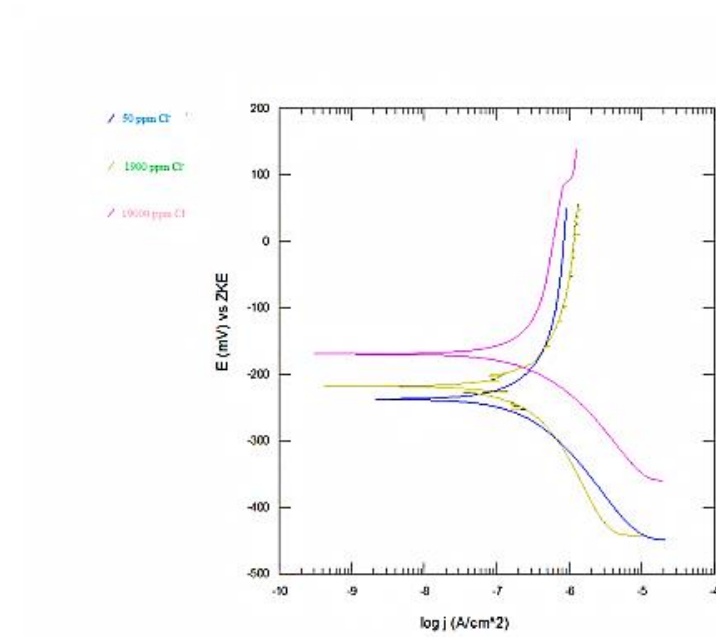
Slika 16. Krive polarizacije AISI 304 u hloridnoj kiselini, bez i sa inhibitorima [57]



Slika 17. Krive polarizacije AISI 314 u hloridnoj kiselini, bez i sa inhibitorima [57]

U radu [58] je ispitivan uticaj hlorida na korozionu postojanost nerđajućih čelika u vodi. Jedan od čelika koji je ispitivan je AISI 316, koji je po hemijskom sastavu sličan čeliku AISI 314 i dobijeno je da zaviso od količine hloridnih jona u iznosima 50ppm, 1900 ppm i 19000 ppm, $E_{\text{corr}} = -242$ mV, $E_{\text{corr}} = -234$ mV i $E_{\text{corr}} = -185$ mV respektivno. Tafelovom ekstrapolacijom su određeni parametri: brzina korozije, gustina korozione struje, kao i katodni i anodni nagib i vidljivo je da sa

porastom udjela hlorida u rastvoru raste brzina korozije. Tafelove krive za čelik AISI 316 u sva tri rastvora su prikazani na slici 18.



Slika 18. Tafelove krive ispitivanog uzorka AISI 316 u sva tri rastvora [58]

EKSPERIMENTALNI DIO

8. PROGRAM ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalni dio magistarskog rada je urađen u laboratorijama Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici i Institutu za crnu metalurgiju, Nikšić.

Cilj istraživanja je bio ispitivanje korozionog ponašanja hrom-niklovi austenitnih čelika AISI 304 i AISI 314 u rastvorima hloridne i nitratne kiseline i neutralnom rastvoru natrijum-hlorida, kao i mogućnosti zaštite od korozije primjenom neorganskih i organskih inhibitora, uz pregled dosadašnjih istraživanja, uz utvrđivanje efikasnosti izabranih inhibitora na smanjenje korozionog procesa.

Ispitivanja su vršena na dva tipa čelika (AISI 304 i AISI 314), čija je izrada urađena u livnici Instituta za crnu metalurgiju, Nikšić. Ispitivanja su vršena elektrohemijskim korozionim tehnikama, uz metalografsku analizu ispitivanih čelika.

Koroziona ispitivanja su vršena u rastvorima 0,1 M HCl; 0,1 M HNO₃ i 3% NaCl, sa i bez prisustva inhibitora korozije.

Za metodu linearne polarizacije su korišćeni sledeći inhibitori:

Uzorak čelika AISI 314:

- u rastvoru hloridne kiseline u prisustvu inhibitora: MK3, 1-butanol;
- u rastvoru nitratne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO₄, MK3 i 1-butanol;
- u rastvoru natrijum hlorida u prisustvu inhibitora: KMnO₄, NaNO₂, MK1.

Uzorak čelika AISI 304:

- u rastvoru hloridne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO₄, K₂CrO₄, NaNO₂ i MK3;
- u rastvoru nitratne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO₄, NaNO₂, MK1, MK3 i 1-butanol;
- u rastvoru natrijum hlorida u prisustvu inhibitora: KMnO₄, NaNO₂, MK1.

Za metodu potenciodinamičke polarizacije su korišćeni sledeći inhibitori:

Uzorak čelika AISI 314:

- u rastvoru hloridne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO_4 , MK3, 1-butanol;
- u rastvoru nitratne kiseline u prisustvu inhibitora KMnO_4 , K_2CrO_4 , NaNO_2 , MK1, MK3 i 1-butanol;
- u rastvoru natrijum hlorida u prisustvu inhibitora: KMnO_4 , NaNO_2 .

Uzorak čelika AISI 304:

- u rastvoru hloridne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO_4 , K_2CrO_4 , MK3 i 1-butanol;
- u rastvoru nitratne kiseline u prisustvu inhibitora: KMnO_4 , MK1, MK3 i 1-butanol;
- u rastvoru natrijum hlorida u prisustvu inhibitora: KMnO_4 , NaNO_2 , MK3.

8.1. Priprema eksperimenta

Izrada čelika

Odabrani tipovi čelika izliveni su uz korišćenje indukcionih peći, kapaciteta 120 kg (slika 19), uz topljenje odabranih ulaznih sirovina, čiji su sastavi navedeni u tabeli 1, i legiranje. Proces topljenja sa naknadnim legiranjem trajao je oko 150 minuta. Dobijeni hemijski sastav dobijenih čelika naveden je u tabeli 2. Nakon provjere hemijskog sastava na kvantometru SpectroMax (slika 20) izvršeno je livenje u prethodno pripremljene kalupe (slika 21). Livenje je vršeno u kalupima od kvarcnog pijeska sa silikatnim vezivom na bazi vodenog stakla ("Sigel"), uz vezivanje ostvareno produvanjem sa CO_2 gasom.

Proces livenja je prikazan na slici 22. Za legiranje i finalno formiranje hemijskih sastava navedenih čelika korištene su sledeće fero-legure: Fe-Si (75% Si), Fe-Cr (70% Cr) i FeMo (62% Mo).



Slika 19. Indukciona peć, ICM-Nikšić

Za pripremu šarže korišćen je materijal sledećeg hemijskog sastava dat u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ulaznih materijala za izradu čelika, tež %

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu
Ulazni materijal za formiranje šarže za livenje čelika AISI 314	0,22	0,71	1,03	0,018	0,010	18,01	16,80	0,06	0,14
Ulazni materijal za formiranje šarže za livenje čelika AISI 314	0,05	0,71	0,83	0,014	0,002	16,01	11,30	0,06	0,11

Dobijeni hemijski sastav čelika, nakon legiranja dat je u tabeli 2.

Tabela 2. Hemijski sastav izlivenih čelika, tež %

Oznaka čelika	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Mo
Čelik AISI 314	0,22	1,57	1,03	0,019	0,012	19,01	17,20	0,06	0,14	0,48
Čelik AISI 304	0,05	1,67	0,83	0,015	0,005	17,03	11,53	0,06	0,11	0,12



Slika 20. *Kvantometar, ICM-Nikšić*



Slika 21. *Izgled pripremljenog kalupa*



Slika 22. *Proces livenja u kalupe, Institut za crnu metalurgiju-Nikšić*

Priprema uzoraka za koroziona ispitivanja

Mašinskom obradom odlivaka prikazanih na slici 23 izrađeni su: od odlivka čelika AISI 314 šipka dimenzija $\varnothing 16 \times 100$ mm (slika 24), a od odlivka čelika AISI 304 ploča debljine 5 mm (slika 25).



Slika 23. *Komadi dobijeni iz kalupa*



Slika 24. *Uzorak čelika AISI 314*



Slika 25. *Uzorak čelika AISI 304*

Uzorci su zatim mehanički obrađivani, kako bi bili odgovarajuće veličine za radnu elektrodu. Pripremljeni su uzorci prečnika 15 mm i debljine 5 mm. Površina radne elektrode prije mjerenja je mehanički očišćena brušenjem brusnim papirima finoće 600 i 1200, zatim isprana mlazom destilovane vode, pa ultrazvučno odmašćena u etanolu, nakon čega je opet isprana destilovanom vodom.

8.2. Priprema rastvora za koroziona ispitivanja

Koroziona ispitivanja su vršena u rastvorima:

- 0,1 M HCl;
- 0,1 M HNO₃ i
- 3 % NaCl

Ispitivanja su vršena sa i bez prisustva inhibitora korozije. Ispitivanja u navedenim rastvorima su vršena u cilju analiziranja dejstva inhibitora. Za svaki eksperiment je korišćen svježe napravljen rastvor.

8.3. Priprema inhibitora za koroziona ispitivanja

Inhibitori korozije predstavljaju hemijska jedinjenja koja imaju sposobnost adsorpcije na površinu metala. Na osnovu svog hemijskog sastava inhibitori korozije se dijele na neorganske i organske.

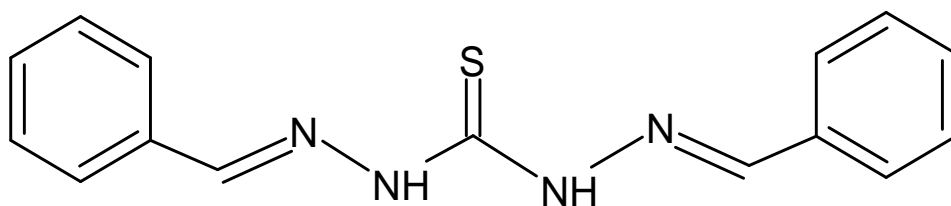
U eksperimentu su kao neorganski inhibitori korišćeni:

- K₂CrO₄,
- KMnO₄ i
- NaNO₂

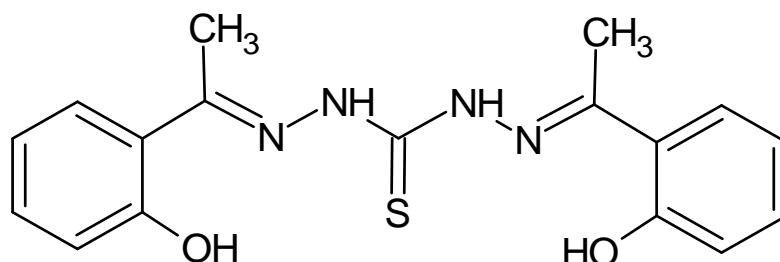
dok su kao organski inhibitori korišćeni:

- Šifova baza MK1 N-2-di (E) benziliden) hidrazin-1-tiokarbohidrazid, slika 26
- Šifova baza MK3,(2E)-N'-[(1E)-1-(2-hidroksifenil)etiliden]-2-[1-(2hidroksifenil)etiliden] hidrazin-1-tiokarbohidrazid, slika 27
- 1-butanol.

Koncentracija inhibitora koji su korišćeni bila je 10⁻⁴ mol/dm³, u rastvore je stavljeno po 5 ml inhibitora.



Slika 26. Šifova baza MK1, hemijska struktura



Slika 27. Šifova baza MK3, hemijska struktura

8.4. Metalografska analiza

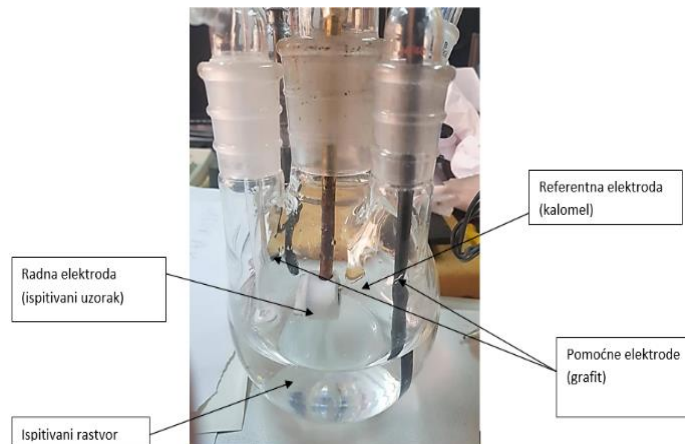
Uzorci su prije snimanja mikrostrukture pripremljeni standardnim postupkom metalografske pripreme (brušenje na brusnim papirima različite granulacije uz poliranje) i nagriženi reagensom sledećeg sastava: 10 ml HNO₃, 30 ml HCl i 30 ml glicerina. Analiza mikrostrukture i snimanje uzoraka izvršeno je na svjetlosnom mikroskopu NEOPHOT 21, pri povećanjima od 140 i 530 puta.

8.5. Aparatura korišćena za koroziona ispitivanja

Elektrohemijska koroziona ispitivanja vršena su sa uređajem potenciostat/galvanostat Princeton Applied Research Model 273, slika 28. Mjerenja su vršena pomoću stacionarne radne elektrode, od uzoraka čelika, u troelektrodnoj termički kontrolisanoj ćeliji (slika 29). Za sva mjerenja kao pomoćna elektroda korišćene su dvije visoko zasićene grafitne elektrode, postavljene jedna nasuprot druge i nasuprot radnoj elektrodi da bi se postiglo simetrično električno polje.



Slika 28. Potenciostat/galvanostat



Slika 29. Troelektrodna ćelija

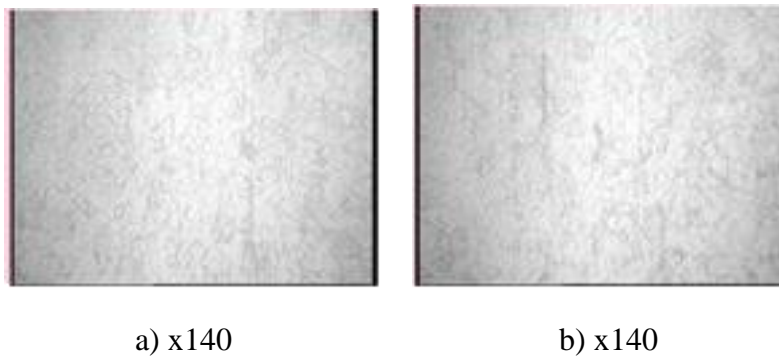
Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomel elektroda koja je u kontaktu s radnom elektrodom bila preko Luggin kapilare. Površine radnih uzoraka su prije svakog mjerenja brušene odgovarajućim brusnim papirom. Ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi.

9. REZULTATI ISPITIVANJA

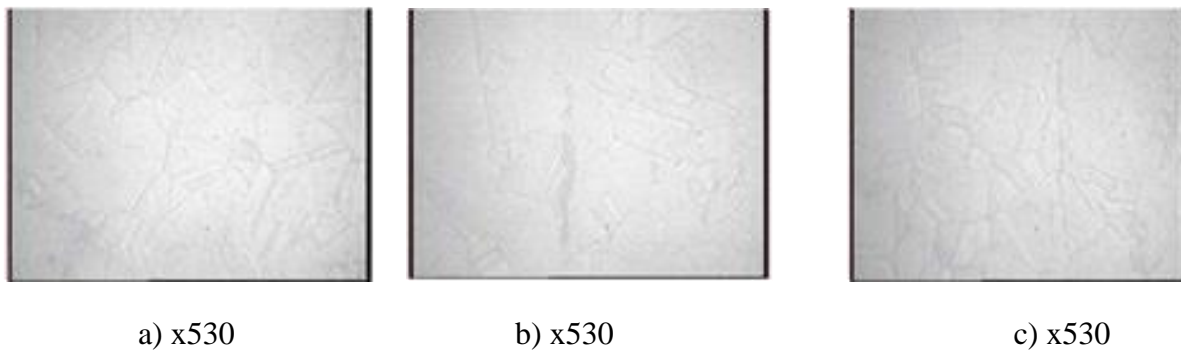
9.1. Metalografska analiza

Mikrostruktura ispitivanih čelika prikazana je na optičkim fotografijama na slikama 30-35.

Mikrostruktura čelika AISI 304 je austenitna, sa jasno izraženim dvojnicima unutar zrna, slika 30 a i b. Uočeni su izduženi uključci mangan sulfida, slika 30 a, b i slika 31 a, b i c, i nešto zaostalog δ -ferita, slika 32. Mikrostruktura čelika AISI 314 se sastoji od δ -ferita i karbida u austenitnoj osnovi, slika 33 a, e i f. Uočena je i poroznost i pukotine po granicama zrna, slika 33 b, c i d. Uporedni pregled mikrostruktura čelika AISI 304 (a) i AISI 314 (b), pri uvećanju x 140 i x 530 prikazan je na slikama 34 i 35.



Slika 30. Optičke mikrofotografije strukture čelika AISI 304 (uvećanje 140x)



Slika 31. Optičke mikrofotografije strukture čelika AISI 304 (uvećanje 530x)

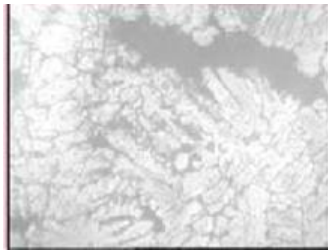


x1000

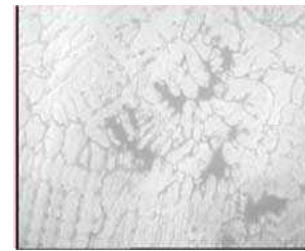
Slika 32. Optička mikrofotografija strukture čelika AISI 304 (uvećanje 1000x)



a) x140



b) x 140



c) x140



d) x530

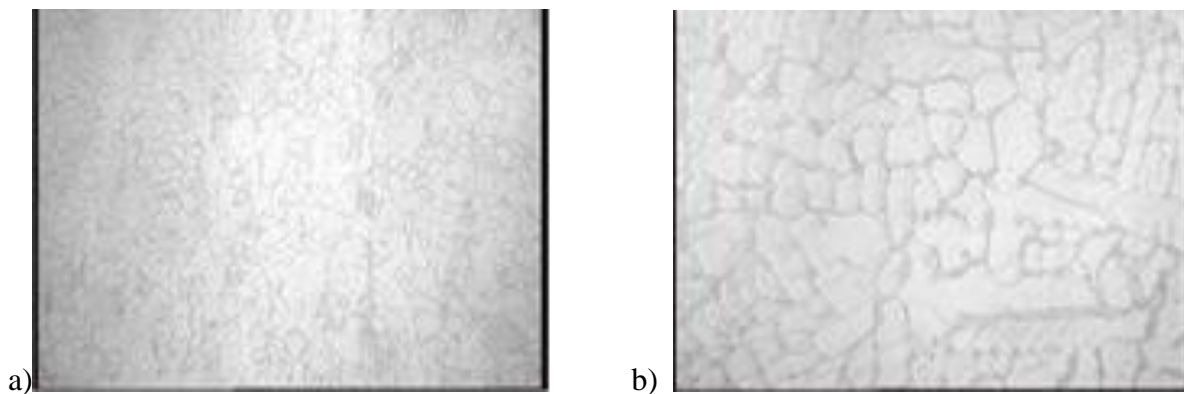


e) x530

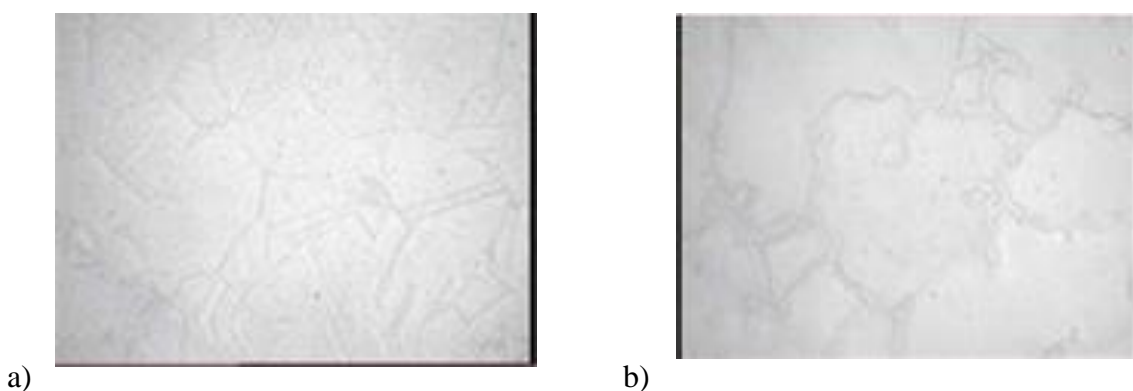


f) x530

Slika 33. Optičke mikrofotografije strukture čelika AISI 314



Slika 34. *Uporedni pregled mikrostruktura čelika AISI 304 (a) i AISI 314 (b), uvećanje x 140*



Slika 35. *Uporedni pregled mikrostruktura čelika AISI 304 (a) i AISI 314 (b), uvećanje x 530*

9.2. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije

Na uzorcima ispitivanih čelika proveden je postupak linearne polarizacije, odnosno polarizacija ± 20 mV u odnosu na korozioni potencijal E_{corr} uz zadatu promjenu brzine potencijala od 0,1 mV/s, u navedenim rastvorima i uz korišćenje odabranih inhibitora. [58]

Uzorak čelika 1 (AISI 314)

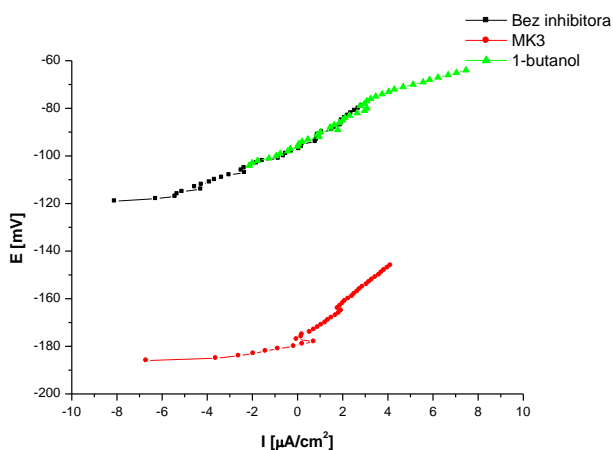
Rezultati korozionih ispitivanja metodom linearne polarizacije za uzorak čelika 1 (AISI 314) su prikazani u tabelama 3, 4 i 5 i na slikama 36-38.

Rezultati korozionih ispitivanja čelika AISI 314 u 0,1 M rastvoru HNO_3 dati su u tabeli 3 i na slici 36.

Tabela 3. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 314 u rastvoru 0,1M HCl

Inhibitor	E(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-94,73	4,363	4,977
MK3	-178,4	7,889	2,752
1-butanol	-94,81	5,033	4,315

Na slici 36 ilustrovan je uticaj dodatka inhibitora na karakteristične krive zavisnosti potencijala od gustine struje. U 0,1 M rastvoru HCl bez inhibitora gustina struje korozije j_{corr}= 4,977 μA, dok se u prisustvu MK3 smanjuje j_{corr} = 2,752 μA, a u prisustvu 1-butanola j_{corr}=4,315 μA, tabela 3.



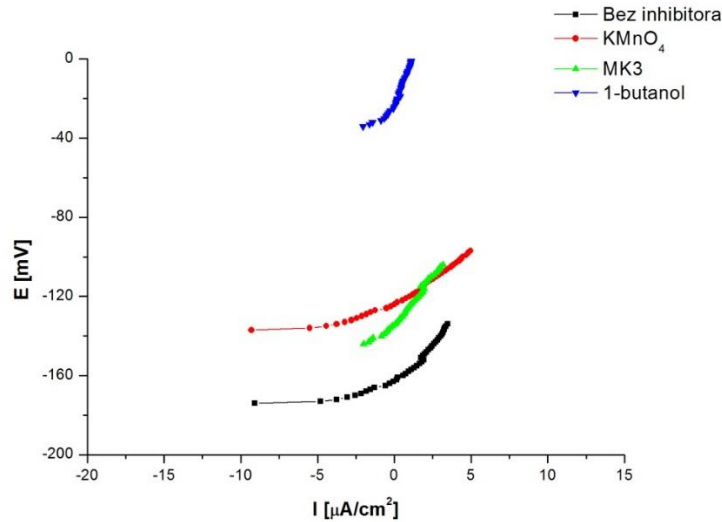
Slika 36. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 314, rastvor 0,1 M HCl

Rezultati ispitivanja čelika AISI 314 metodom linearne polarizacije u 0,1 M rastvoru HNO₃ navedeni su u tabeli 4, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične krive zavisnosti potencijala od gustine struje predstavljen je na slici 37.

Tabela 4. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 314 u rastvoru 0,1M HNO₃

Inhibitor	E(j=0) [mV]	Rp [kΩ]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-158,6	3,199	6,788
KMnO ₄	-123,7	5,084	4,271
MK3	-132,4	7,782	2,790
1-butanol	-24,53	21,81	0,9956

Gustina struje korozije u nitratnoj kiselini za uzorak čelika 1 (AISI 314), bez dodatka inhibitora $j_{\text{corr}} = 6,788 \mu\text{A}$, dok su u prisustvu svih ispitivanih inhibitora izmjerene niže gustine struje korozije, uz najpovoljniju vrijednost pri primjeni 1-butanola sa kojim se gustina struje korozije smanjuje na $j_{\text{corr}} = 0,9956 \mu\text{A}$.



Slika 37. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 314, rastvor 0,1 M HNO_3

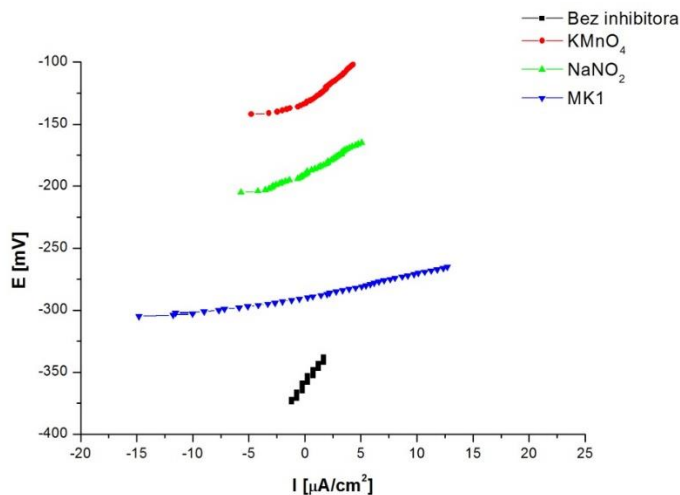
Krive $E=f(I)$ se pomjeraju ka manje negativnim vrijednostima potencijala dodatkom inhibitora, što se može vidjeti sa slike. U rastvoru bez inhibitora $E(j=0) = -158,6 \text{ mV}$, uz prisustvo inhibitora potencijal postaje pozitivniji, kod KMnO_4 $E(j=0) = -123,7 \text{ mV}$, kod MK3 $E(j=0) = -132,4 \text{ mV}$ i u prisustvu 1-butanola $E(j=0) = -24,53 \text{ mV}$.

Rezultati ispitivanja čelika AISI 314 metodom linearne polarizacije u 3%-nom rastvoru NaCl navedeni su tabeli 5, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične krive zavisnosti potencijala od gustine struje predstavljen je na slici 38.

Tabela 5. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 314 u 3%-nom rastvoru NaCl

Inhibitor	$E(j=0)$ [mV]	R_p [$\text{k}\Omega$]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
Bez inhibitora	-358	1,269	11,88
KMnO_4	-134,7	7,452	2,914
NaNO_2	-188,6	4,042	5,373
MK1	-289,6	1,874	11,59

Iz tabele 5 se vidi da je gustina struje korozije u natrijum-hloridu za uzorak čelika 1 (AISI 314), bez dodatka inhibitora $j_{\text{corr}} = 11,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dok su u prisustvu ispitivanih inhibitora NaNO_2 i Šifove baze MK1 izmjerene niže gustine struje korozije, pri čemu je najmanja izmjerena gustina struje korozije prilikom korišćenja neorganskog inhibitora KMnO_4 , koja iznosi $j_{\text{corr}} = 2,914 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Slika 38. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 314, rastvor 3% NaCl

U radu [59] su sprovedena koroziona ispitivanja na austenitnom nerđajućem čeliku AISI 316, sličnog hemijskog sastava kao AISI 314 u 3%-nom rastvoru natrijum hlorida. Dobijena vrijednost korozionog potencijala je iznosila $E_{\text{corr}} = -262 \text{ mV}$, a vrijednost za polarizacioni otpor $R_p = 2,55 \text{ k}\Omega$. Kod uzorka čelika 1 (AISI 314) vrijednost korozionog potencijala je bila $E_{\text{corr}} = -358 \text{ mV}$, a vrijednost polarizacionog otpora $R_p = 1,269 \text{ k}\Omega$. Korišćenjem inhibitora za čelik 1 (AISI 314) korozioni potencijal se smanjuje, čak na $E_{\text{corr}} = -134,7 \text{ mV}$ u prisustvu inhibitora KMnO_4 .

Uzorak čelika 2 (AISI 304)

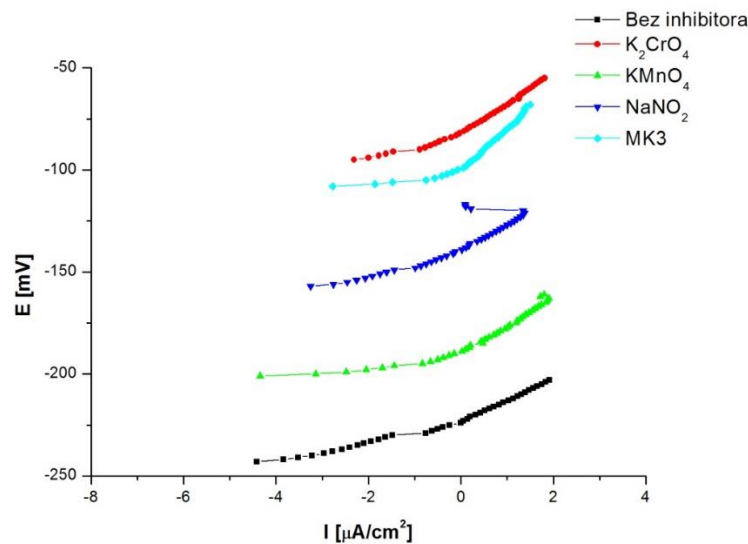
Rezultati korozionih ispitivanja metodom linearne polarizacije za uzorak čelika 2 (AISI 304) su prikazani u tabelama 6, 7 i 8 i na slikama 39-41.

U tabeli 6 date su karakteristične korozione karakteristike dobijene metodom linearne polarizacije uzorka čelika AISI 304 u 0,1 M rastvoru HCl, sa i bez dodatka inhibitora, a na slici 38 je predstavljen uticaj prisustva različitih inhibitora na položaj karakterističnih krivih zavisnosti $E=f(I)$.

Tabela 6. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 304 u rastvoru 0,1M HCl

Inhibitor	E(j=0) [mV]	R _p [kΩ]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-220,3	6,67	3,254
K ₂ CrO ₄	-81,49	13,89	1,564
KMnO ₄	-188,6	12,40	1,751
NaNO ₂	-136,1	8,463	2,566
MK3	-99,90	20,40	1,064

Korišćenjem neorganskih inhibitora korozioni potencijal se pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, a MK3 jedinjenje, čija se upotreba kao inhibitora prvi put ispituje pokazuje najbolje dejstvo. U rastvoru bez dodatka inhibitora gustina struje korozije je iznosila j_{corr}= 3,254 μA/cm², a prisustvo inhibitora smanjuje tu vrijednost na j_{corr}= 1,564 μA/cm²; j_{corr}= 1,751 μA/cm²; j_{corr}= 2,566 μA/cm² i j_{corr}= 1,064 μA/cm² za kalijum-hromat, kalijum-permanganat, natrijum-nitrit i MK3 respektivno.



Slika 39. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 304, rastvor 0,1M HCl

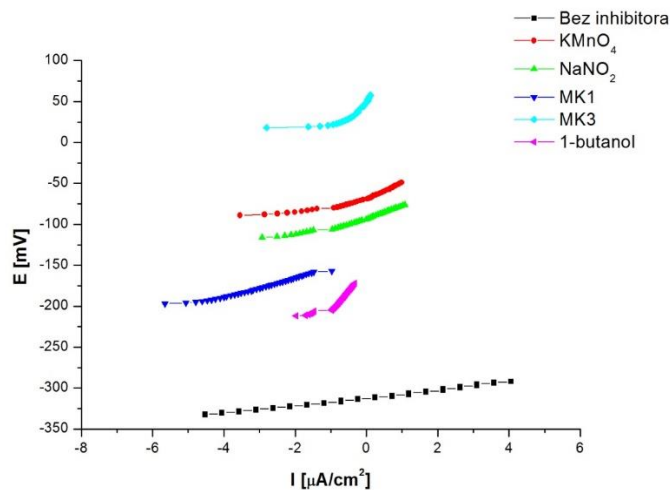
Rezultati ispitivanja čelika AISI 304 metodom linearne polarizacije u 0,1 M rastvoru HNO₃ navedeni su tabeli 7, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične krive zavisnosti potencijala od gustine struje predstavljen je na slici 40.

Tabela 7. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 304 u rastvoru 0,1M HNO_3

Inhibitor	$E(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu A/cm^2$]
Bez inhibitora	-324	6,119	8,878
KMnO₄	-67,35	16,48	1,317
NaNO₂	-92,68	14,94	1,454
MK1	-142,2	11,77	1,845
MK3	50,04	48,08	0,4516
1-butanol	-155,2	51,65	0,4204

U rastvoru bez prisustva inhibitora gustina struje iznosi $j_{corr} = 8,878 \mu A$, dodatkom inhibitora se smanjuje, pri čemu je najveća razlika u prisustvu MK3 i 1-butanola gdje vrijednost korozione gustine struje iznosi $j_{corr} = 0,4516 \mu A/cm^2$ i $j_{corr} = 0,4204 \mu A/cm^2$.

Ovim eksperimentalnim rezultatima se pokazalo da je natrijum-nitrit pogodan inhibitor za ovaj čelik u sva tri ispitivana rastvora.



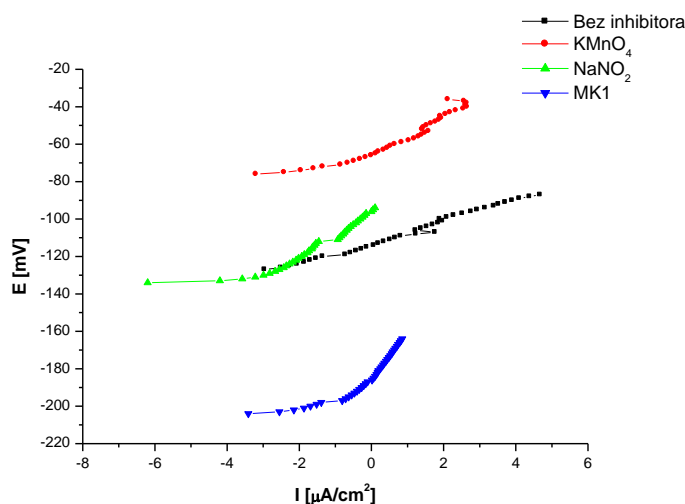
Slika 41. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 304, rastvor 0,1M HNO_3

Rezultati ispitivanja čelika AISI 304 metodom linearne polarizacije u 3% rastvoru NaCl navedeni su tabeli 8, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične krive zavisnosti potencijala od gustine struje predstavljen je na slici 42.

Tabela 8. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije čelika AISI 304 u rastvoru 3%-nom rastvoru NaCl

Inhibitor	$E(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
Bez inhibitora	-112,9	5,725	3,793
KMnO ₄	-66,27	9,985	2,175
NaNO ₂	-96,77	11,87	1,829
MK1	-184,2	21,61	1,005

Isto kao i kod uzorka AISI 314 u rastvoru NaCl, isti ispitivani inhibitori pokazuju dobre rezultate, samo što je kod uzorka AISI 304 veća razlika u polarizacionoj otpornosti. Za razliku od uzorka AISI 314, gustina struje korozije kod čelika AISI 304 bez prisustva inhibitora, ima manju vrijednost ($j_{corr} = 3,793 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), a sa dodatkom inhibitora se ta vrijednost smanjuje, pri čemu najmanju razliku pokazuje u prisustvu kalijum-permanganata ($j_{corr} = 2,175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), nešto veću u slučaju natrijum-nitrita ($j_{corr} = 1,829 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), dok je najmanja vrijednost j_{corr} izmjerena kod korišćenja Šifove baze MK1 kao inhibitora, gdje je izmjerena vrijednost $j_{corr} = 1,005 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Slika 42. Uticaj dodatka inhibitora na krive $E=f(I)$ pri ispitivanju metodom linearne polarizacije čelika AISI 304, rastvor 3% NaCl

Sa slike 42 se vidi da se korozioni potencijal korišćenjem inhibitora KMnO₄ i NaNO₂ pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, gdje u prisustvu inhibitora KMnO₄ korozioni potencijal iznosi $E_{corr} = -66,27$ mV, a u prisustvu inhibitora NaNO₂ korozioni potencijal iznosi $E_{corr} = -96,77$ mV. Međutim, korišćenjem Šifove baze MK1, korozioni potencijal se pomjera prema negativnijim vrijednostima i iznosi $E_{corr} = -184,2$ mV. Sa druge strane, ako se posmatraju vrijednosti polarizacionog otpora R_p i gustine struje korozije j_{corr} iz tabele se može vidjeti da je najveća

vrijednost polarizacionog otpora upravo kod korišćenja Šifove baze MK1 kao inhibitora gdje isti iznosi $R_p=21,61 \text{ k}\Omega$, a gustina struje korozije je najmanja i iznosi $j_{\text{corr}} = 1,005 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, što jasno pokazuje da Šifova baza MK1 kao inhibitor ima značajan uticaj na zaštitu ispitivanog čelika od korozije AISI 304 u medijumu kakav je 3%-ni rastvor NaCl.

Ispitivanje korozionog ponašanja različitih vrsta nerđajućeg čelika među kojima je bio i uzorak čelika AISI 304 u NaCl koncentracijama od 0,1 do 1 mol/dm³ primjenom ciklične i linearne polarizacije vršeno je u radu [60]. Vrijednost R_p se kretala od $R_p= 0,226 \text{ k}\Omega$, pa do $R_p= 0,0028 \text{ k}\Omega$ za rastvor najveće koncentracije. Potencijal je u 1 M rastvoru imao vrijednost $E_{\text{corr}}= -83\text{mV}$. U istom radu je ispitivana i promjena potencijala sa vremenom i dobijeno je da potencijal AISI 304 čelika vremenom opada, ukazujući na slaba zaštitna svojstva površinskog sloja na ovom uzorku u prisustvu hloridnih jona. U ovom istraživanju u 3%-nom rastvoru NaCl $R_p= 5,725 \text{ k}\Omega$, a korozioni potencijal $E_{\text{corr}}= -112,9 \text{ mV}$.

U već pomenutom radu [56] je pri ispitivanju uzorka čelika AISI 304 u hloridnoj kiselini dobijeno da je potencijal $E_{\text{corr}}= -163,45 \text{ mV}$, a vrijednost polarizacionog otpora $R_p= 0,0573 \text{ k}\Omega$, a u prisustvu 10 mM natrijum-nitrita dobijene vrijednosti su $E_{\text{corr}}= -116,02 \text{ mV}$ a vrijednost polarizacionog otpora $R_p= 0,128 \text{ k}\Omega$.

U ovom istraživanju je dobijeno da je u prisustvu istog inhibitora iste koncentracije takođe u hloridnoj kiselini korozioni potencijal $E_{\text{corr}}= -163,1 \text{ mV}$, odakle se može zaključiti da je vrijednost korozionog potencijala identična, međutim vrijednost polarizacionog otpora je mnogo veća i iznosi $R_p = 8,463 \text{ k}\Omega$.

9.3. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičkom polarizacijom

Potenciodinamička polarizacija je dinamička elektrohemijska metoda ispitivanja korozije metalnog materijala koja se izvodi kontinualno promjenom potencijala radne elektrode u anodnom i katodnom pravcu u značajnim iznosima, u odnosu na korozioni potencijal. Pri takvim vrijednostima polarizacije dostiže se oblast logaritamske zavisnosti neto struje od potencijala radne elektrode (uzorka), pa se u koordinatnom sistemu log-j-e mogu konstruisati korektne Tafelove prave. [61]

Smanjivanje katodne gustine struje zajedno sa pomjeranjem korozionog potencijala u katodnom pravcu je karakteristika katodnih inhibitora korozije, dok smanjenje gustine anodne struje uz pomjeranje korozionog potencijala u pozitivnom smjeru je karakteristika anodnih inhibitora korozije. Mješoviti inhibitori izazivaju smanjenje i katodne i anodne gustine struje bez većih promjena vrijednosti korozionog potencijala.

Generalno, inhibitor može biti katodni ili anodni ukoliko je promjena vrijednosti korozionog potencijala u prisustvu inhibitora veća od 85mV u odnosu na korozioni potencijal u odsustvu inhibitora.

Uzorak čelika 1 (AISI 314)

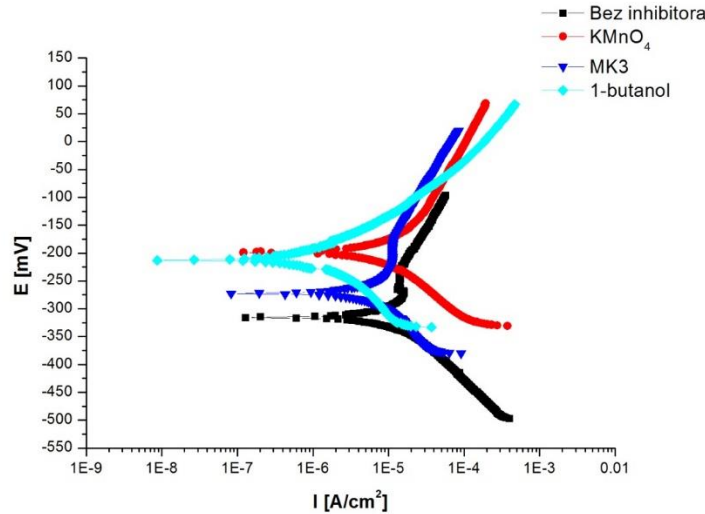
Korozioni parametri dobijeni iz polarizacionih krivih za uzorak čelika 1 (AISI 314), prikazani su u tabelama 9,10 i 11 i na slikama 43-45.

Rezultati ispitivanja čelika AISI 314 metodom potenciodinamičke polarizacije u 0,1 M rastvoru HCl navedeni su tabeli 9, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične Tafelove krive predstavljen je na slici 43.

Tabela 9. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314 u rastvoru 0,1M HCl

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b_a [mV/dec]	b_k [mV/dec]	j_{corr} [μA/cm²]
Bez inhibitora	-297	-316,0	687,3	138,4	18,27
KMnO₄	-131	-198,7	250,3	164,9	17,24
MK3	-180	-272,7	284,4	48,20	6,215
1-butanol	-200	-212,1	101,3	112,7	1,472

Gustina struje korozije u rastvoru hloridne kiseline, bez dodatka inhibitora iznosi $j_{\text{corr}} = 18,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Najniža vrijednost gustine struje korozije zabilježena je kod dodatka 1-butanola i iznosi $j_{\text{corr}} = 1,472 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



Slika 43. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314, rastvor 0,1M HCl

Tabela 9 pokazuje da je korozioni potencijal čelika 1 (AISI 314) u 0,1 M hloridnoj kiselini je $E_{\text{corr}} = -316$ mV bez prisustva inhibitora, dok je korozioni potencijal najpozitivniji u prisustvu inhibitora KMnO₄ i iznosi $E_{\text{corr}} = -198,7$ mV. Najmanje pomjeranje korozionog potencijala je bilo korišćenjem Šifove baze MK3 kao inhibitora, gdje je korozioni potencijal iznosio $E_{\text{corr}} = -272,7$ mV, dok je gustina struje korozije korišćenjem ovog inhibitora bila 3 puta manja u odnosu na gustinu struje korozije bez inhibitora i iznosila je $j_{\text{corr}} = 6,215 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Karakterizacija i koroziono ponašanje austenitnog nerđajućeg čelika (AISI 316) u različitim koncentracijama hloridne kiseline 0,5-2M potenciodinamičkom metodom pokazuje da stepen korozije raste sa povećanjem koncentracije kiseline. Potencijal korozije prelazi na visoke negativne vrijednosti povećanjem koncentracije kiseline i mijenjaju se vrijednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba. U radu [62] vrijednosti potencijala se kreću od $E_{\text{corr}} = -500$ mV, pa sve negativnije sa povećanjem koncentracije. Rezultati dobijeni u ovom radu u 0,1 M hloridnoj kiselini pokazuju da je $E_{\text{corr}} = -316$ mV, a $j_{\text{corr}} = 18,27 \mu\text{A}$. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa navedenim literaturnim podacima.

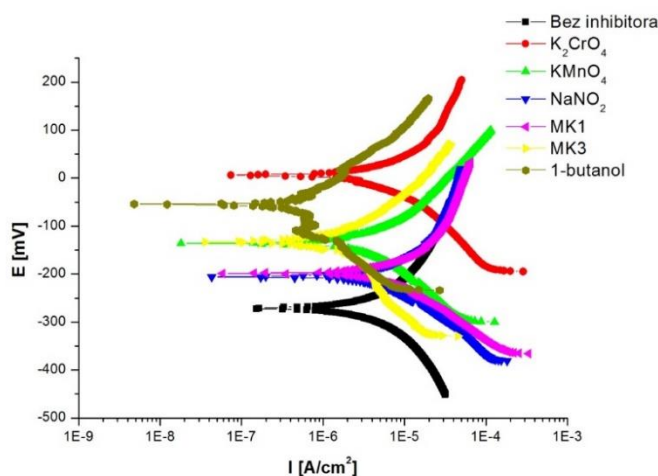
Vrijednosti korozionih potencijala u 0,5 M rastvoru hloridne kiseline [62] i [63] iznose $E_{\text{corr}} = -500$ mV. Rezultati ispitivanja uzorka čelika 1 (AISI 314) pokazuju da je vrijednost korozionog potencijala $E_{\text{corr}} = -316$ mV u 0,1 M hloridnoj kiselini, što potvrđuje činjenicu da se korozioni potencijal pomjera ka pozitivnijim vrijednostima u rastvorima niže koncentracije.

Rezultati ispitivanja čelika AISI 314 metodom potenciodinamičke polarizacije u 0,1 M rastvoru HNO₃ navedeni su tabeli 10, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične Tafelove krive predstavljen je na slici 44.

Tabela 10. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314 u rastvoru 0,1M HNO₃

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b _a [mV/dec]	b _k [mV/dec]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-290	-272	878	724	27,85
K ₂ CrO ₄	5	5,829	274,9	205,9	11,39
KMnO ₄	-100	-135,8	182,6	181,2	6,128
NaNO ₂	-181	-206,2	383,9	204,0	15,30
MK1	-166	-198,6	343,3	181,7	15,86
MK3	-129	-132,9	189,6	327,9	3,487
1-butanol	-34	-55,66	135,7	174,4	0,5768

U ovom slučaju kod uzorka čelika 1 (AISI 314), u rastvoru nitratne kiseline, svaki ispitivani inhibitor pokazuje efikasnost. Gustina struje korozije u 0,1 M HNO₃ u ovom eksperimentu u poređenju sa drugim korozionim sredinama ima najveću vrijednost od svih ispitivanih, čak je j_{corr} = 27,85 μA/cm². U prisustvu neorganskih i organskih inhibitora iz tabele 10 se vidi da su svi inhibitori uticali na smanjenje gustine struje korozije, pri čemu je kod inhibicije 1- butanolom ta vrijednost najmanja i iznosi j_{corr} = 0,5768 μA/cm². Kod inhibisanja kalijum-permanganatom je j_{corr} = 6,128 μA/cm², a kod Šifove baze MK3 je j_{corr} = 3,487 μA/cm².



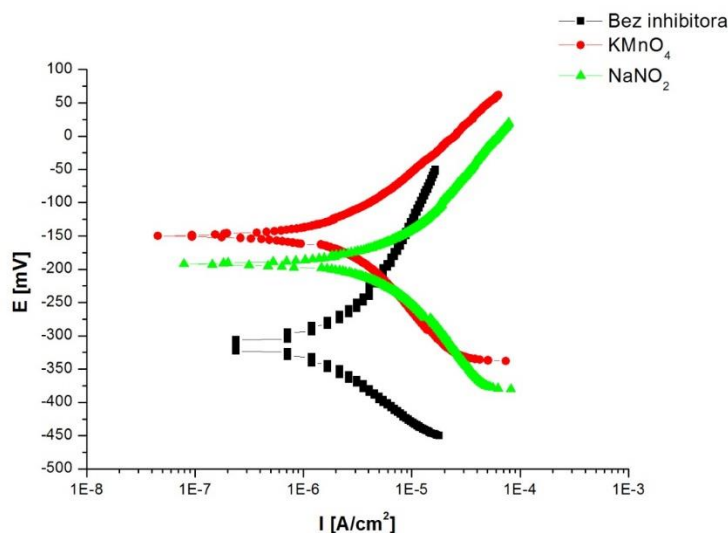
Slika 44. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314, rastvor 0,1M HNO₃

U tabeli 11 date su karakteristične korozione karakteristike dobijene metodom potenciodinamičke polarizacije uzorka čelika AISI 314 u 3% rastvoru NaCl, sa i bez dodatka inhibitora, a na slici 45 je predstavljen uticaj prisustva različitih inhibitora na položaj karakterističnih Tafelovih krivih.

Tabela 11. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314 u 3%-nom rastvoru NaCl

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b _a [mV/dec]	b _k [mV/dec]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-358	-314	937	518	11,88
KMnO ₄	-138	-149,9	161,4	191,9	2,914
NaNO ₂	-180	-192,1	228,1	262,0	9,043

Inhibitori KMnO₄ i NaNO₂ utiču na pomjeranje potencijala ka manje negativnim vrijednostima. U rastvoru natrijum-hlorida bez inhibitora vrijednost gustine struje iznosi j_{corr}= 11,88 μA/cm², sa kalijum-permanganatom se smanjuje na j_{corr}= 2,914 μA/cm², a sa natrijum-nitritom na j_{corr}= 9,043 μA/cm².



Slika 45. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 314, rastvor 3% NaCl

Iz tabele 11 se vidi da se korozioni potencijal pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, a da je pomjeranje veće u prisustvu inhibitora KMnO₄, gdje je E_{corr} = -149,9 mV, što je više nego duplo pozitivnija vrijednost u odnosu kada nema inhibitora. U prisustvu inhibitora NaNO₂ korozioni potencijal se, takođe, pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, a njegova vrijednost iznosi E_{corr}= -192,1 mV. Ove dobijene vrijednosti se kreću u skladu sa promjenom vrijednosti gustine struje korozije.

Uzorak čelika 2 (AISI 304)

Rezultati korozionih ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije za uzorak čelika 2 (AISI 304) prikazani su u tabelama 12 - 14 i na slikama 46 - 48.

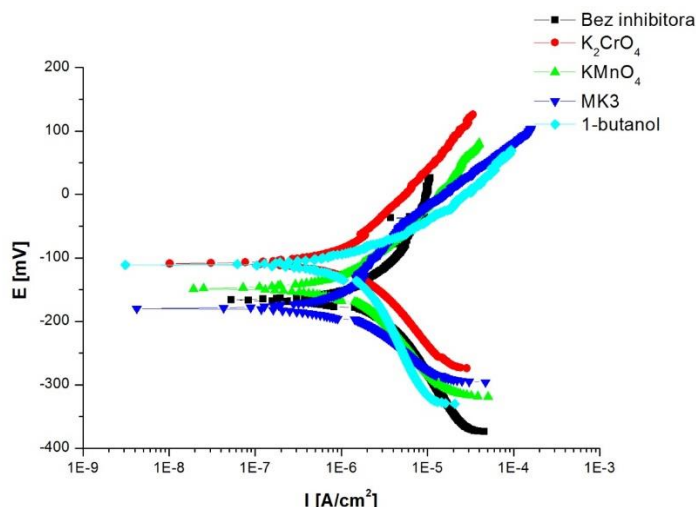
Rezultati ispitivanja čelika AISI 304 metodom potenciodinamičke polarizacije u 0,1 M rastvoru HCl navedeni su u tabeli 12, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristike Tafelove krive predstavljen je na slici 46.

Tabela 12. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304 u rastvoru 0,1M HCl

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b _a [mV/dec]	b _k [mV/dec]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-174	-166,1	1002	371,6	8,426
K₂CrO₄	-74	-108,2	177,2	146,7	1,511
KMnO₄	-119	-148,1	169,1	166,0	1,770
MK3	-96	-179,4	136,6	79,99	0,7476
1-butanol	-130	-110,8	90,58	283,7	1,763

Vrijednost gustine struje u 0,1 M rastvoru HCl bez dodatka inhibitora iznosi $j_{\text{corr}} = 8,426 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dodatkom inhibitora gustina struje korozije se znatno smanjuje tako da u prisustvu K_2CrO_4 iznosi od $j_{\text{corr}} = 1,511 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, u prisustvu KMnO_4 je $j_{\text{corr}} = 1,770 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sa izuzetkom Šifove baze MK3 čijim dodatkom se gustina struje korozije smanjuje do $j_{\text{corr}} = 0,7476 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Isto tako i u prisustvu Šifove baze MK3 kao inhibitora gustina struje korozije je znatno manja i iznosi $j_{\text{corr}} = 1,763 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Iz tabele 12 se vidi da se korozioni potencijal pomjera prema pozitivnijim vrijednostima, osim u prisustvu Šifove baze MK3, gdje se neznatno pomjera prema negativnijim vrijednostima. Najveće pomjerenje korozionog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima je u prisustvu inhibitora K_2CrO_4 i 1-butanolu gdje su vrijednosti korozionog potencijala $E_{\text{corr}} = -108,2 \text{ mV}$ i $E_{\text{corr}} = -110,8 \text{ mV}$, respektivno.



Slika 46. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304, rastvor 0,1M HCl

U radu [64] je ispitivan uzorak čelika AISI 304, u 1,1 M rastvoru HCl. Vrijednost korozionog potencijala je $E_{\text{corr}} = -396$ mV, a gustina struje korozije iznosi $j_{\text{corr}} = 46$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dobijene vrijednosti ispitivanja za uzorak čelika 2 (AISI 304) u 0,1 M HCl su: $E_{\text{corr}} = -166,1$ mV, a $j_{\text{corr}} = 8,426$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

U radu [65] je ispitivana efikasnost inhibitora propargil alkohol za inhibiciju korozije nerđajućeg čelika AISI 304 u 5% i 10% hloridnoj kiselini. Parametri dobijeni ovim ispitivanjem pokazuju da je bez prisustva inhibitora u 5% HCl $E_{\text{corr}} = -260$ mV, a $j_{\text{corr}} = 900$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

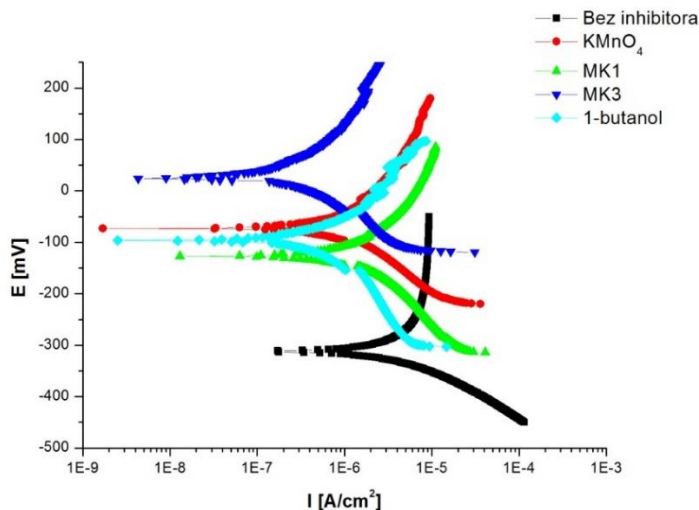
Rezultati ispitivanja čelika AISI 304 metodom potenciodinamičke polarizacije u 0,1 M rastvoru HNO₃ navedeni su tabeli 13, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične Tafelove krive predstavljen je na slici 47.

Tabela 13. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304 u rastvoru 0,1M HNO₃

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b _a [mV/dec]	b _k [mV/dec]	j _{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
Bez inhibitora	-342	-324	412	186	8,878
KMnO ₄	-20	-72,60	320,7	150,5	1,683
MK1	-114	-126,8	395,5	240,8	3,498
MK3	81	26,78	263,0	124,7	0,3904
1-butanol	-103	-95,80	243,3	292,7	1,162

Svi organski inhibitori pokazuju dobre rezultate, od neorganskih jedinjenja u ovom ispitivanju korišćen je samo kalijum-permanganat koji se ponaša kao inhibitor. Najbolje rezultate pokazuje

Šifova baza MK3 čijim dodatkom u 0,1 M HNO₃ se vrijednost gustine struje korozije snižava do $j_{\text{corr}} = 0,3904 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, u odnosu na gustinu struje korozije u čistom rastvoru, od $j_{\text{corr}} = 8,878 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



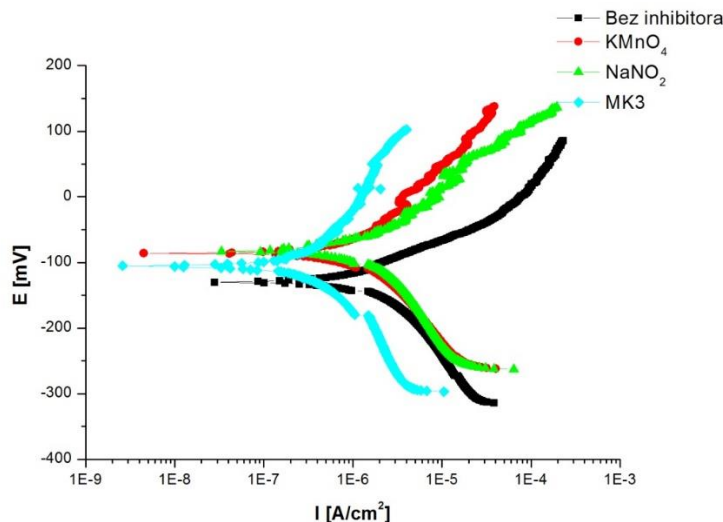
Slika 47. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304, rastvor 0,1M HNO₃

Rezultati ispitivanja čelika AISI 304 metodom potenciodinamičke polarizacije u 3% rastvoru NaCl navedeni su tabeli 14, a uticaj dodatka inhibitora na karakteristične Tafelove krive predstavljen je na slici 48.

Tabela 14. Rezultati ispitivanja metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304 u 3%-nom rastvoru NaCl

Inhibitor	OCP [mV]	E(j=0) [mV]	b _a [mV/dec]	b _k [mV/dec]	j _{corr} [μA/cm ²]
Bez inhibitora	-114	-129,8	99,72	177,2	2,353
KMnO ₄	-62	-85,74	159,4	156,3	1,519
NaNO ₂	-63	-82,52	135,2	195,4	2,042
MK3	-97	-105,1	403,9	266,3	0,909

Šifova baza, koja je u okviru eksperimenta prvi put ispitivana kao inhibitor, pokazuje jako dobre rezultate u rastvoru natrijum-hlorida, za uzorak čelika 2 (AISI 304). Sintetisana Šifova baza kao organski inhibitor ima najveću efikasnost, sa vrijednošću za gustinu struje od $j_{\text{corr}} = 0,909 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, što je mnogo manje u odnosu na vrijednost bez inhibitora $j_{\text{corr}} = 2,353 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Povećane vrijednosti Tafelovih nagiba ukazuju na to da adsorbovani anjon djeluje tako što utiče na mehanizam reakcija procesa korozije, a ne blokiranjem aktivnih mjesta na metalnoj površini.



Slika 48. Uticaj dodatka inhibitora na Tafelove krive pri ispitivanju metodom potenciodinamičke polarizacije čelika AISI 304, rastvor 3% NaCl

Piting korozija u rastvoru hlorida ispitivana je u radu [55]. Otpornost nerđajućeg čelika AISI 304 prema piting koroziji najmanja je u rastvoru 0,2 M NaCl. Otpornost prema ovom vidu korozije se povećava ukoliko su u rastvoru hlorida prisutni joni (SO_4^{2-} i NO_3^-) koji otežavaju adsorpciju Cl^- jona ili ih istiskuju sa površine metala. Pri dovoljno visokoj koncentraciji jona SO_4^{2-} i NO_3^- u rastvoru hlorida, nerđajući čelik AISI 304 postaje potpuno otporan prema piting koroziji. To se dobija kada je odnos koncentracije sulfatnih jona i koncentracije hloridnih jona veći od 5, odnosno veći od 0,1 kada su u pitanju joni nitrata.

Korozioni parametri istog čelika su ispitivani u 3,5% rastvoru NaCl bez i uz prisustvo inhibitora Hydroxyethyl cellulose (HEC) [69] i dobijeni su sledeći rezultati: $E_{\text{corr}} = -41 \text{ mV}$ i $j_{\text{corr}} = 4,708 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, dok je u istraživanjima za uzorak čelika 2 (AISI 304) u 3%-nom rastvoru NaCl uz prisustvo organskog inhibitora Šifove baze MK3 dobijene su sledeće vrijednosti korozionog potencijala $E_{\text{corr}} = -105,1 \text{ mV}$, a vrijednost gustine struje $j_{\text{corr}} = 0,909 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

10. ANALIZA DOBIJENIH REZULTATA

Elektrohemijsko ponašanje uzoraka čelika AISI 314 i AISI 304 u neinhibiranom i inhibiranom rastvoru proučavano je analiziranjem odgovarajućih promjena u uslovima linearne i potenciodinamičke polarizacije. Linearni Tafelovi katodni i anodni segmenti su ekstrapolisani na potencijal korozije E_{corr} da bi se dobile gustine struje j_{corr} .

Mjerenja pri potenciodinamičkoj polarizaciji vršena su u cilju dobijanja informacija koje se odnose na kinetike katodne i anodne reakcije.

Efikasnost zaštite se izračunava prema jednačini:

$$\eta = \frac{j_{\text{corr}} - (j_{\text{corr}})_{\text{inh}}}{j_{\text{corr}}}$$

gdje je j_{corr} gustina korozione struje u rastvoru bez inhibitora, a $(j_{\text{corr}})_{\text{inh}}$ u rastvoru sa inhibitorom.

10.1. Analiza efikasnosti inhibitora u uslovima linearne polarizacije

Korozioni potencijal ispitivanih uzoraka nerđajućih čelika zavisi od njihovog hemijskog sastava kao i od upotrijebljenog radnog rastvora. Što se tiče linearne polarizacije uzorak AISI 314 najnegativniju vrijednost potencijala pokazuje u natrijum-hloridu ($E_{\text{corr}} = -358$ mV), nešto pozitivniju u nitratnoj kiselini ($E_{\text{corr}} = -158,6$ mV) i najpozitivniju u hloridnoj ($E_{\text{corr}} = -94,73$ mV). Sa druge strane, uzorak AISI 304 najpozitivniju vrijednost pokazuje u natrijum-hloridu ($E_{\text{corr}} = -112,9$ mV), negativniju u hloridnoj kiselini ($E_{\text{corr}} = -220,3$ mV) i najviše negativan potencijal u nitratnoj ($E_{\text{corr}} = -324$ mV).

Potencijal otvorenog kola kod uzorka AISI 314 najveću negativnu vrijednost ima takođe u natrijum-hloridu ($E_{\text{corr}} = -358$ mV) dok nešto pozitivnije i približne vrijednosti ima u hloridnoj i nitratnoj kiselini ($E_{\text{corr}} = -297$ mV i $E_{\text{corr}} = -290$ mV). Kod uzorka AISI 304 pozitivnije vrijednosti ima u natrijum-hloridu i hloridnoj kiselini ($E_{\text{corr}} = -114$ i $E_{\text{corr}} = -174$ mV), a negativniju u nitratnoj ($E_{\text{corr}} = -342$ mV).

Pomoću gore navedene jednačine i podataka iz tabela 3, 4 i 5 za uzorak čelika 1 (AISI 314), kao i tabela 6, 7 i 8 za uzorak čelika 2 (AISI 304), izračunata je efikasnost zaštite ispitivanim inhibitorima u procentima, a rezultati su prikazani u tabelama 15, 16 i 17 za uzorak čelika 1 (AISI 314), a za uzorak čelika 2 (AISI 304) u tabelama 18, 19 i 20.

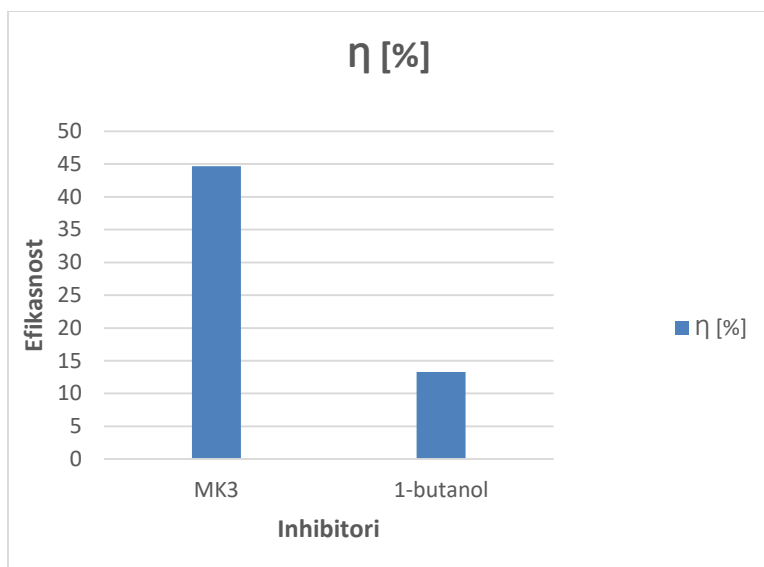
U tabeli 15 data je efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 0,1 M rastvoru HCl, a histogramski prikaz dat je na slici 49.

Tabela 15. *Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 0,1 M HCl*

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	4,977	-
MK3	2,752	44,7
1-butanol	4,315	13,3

U radu [4] su prikazani rezultati ispitivanja 1-butanola inhibitora u rastvoru sulfatne kiseline u prisustvu natrijum-hlorida. Rezultati pokazuju da se korozioni potencijal progresivno povećao usled mogućeg prisustva piting korozije sa proporcionalnim povećanjem koncentracije BTU.

Poznata je činjenica da u prisustvu nagrizajućih anjona kao što su hloridi i sulfati, koncentracija butanola ima ograničavajući uticaj zbog nemogućnosti održavanja zaštitnog filma prouzrokovanog slabim Van der Valsovim silama koje su odgovorne za njegovo vezivanje na površinu čelika, što rezultuje niskom efikasnošću inhibicije koja iznosi 13,3 % (slika 49).



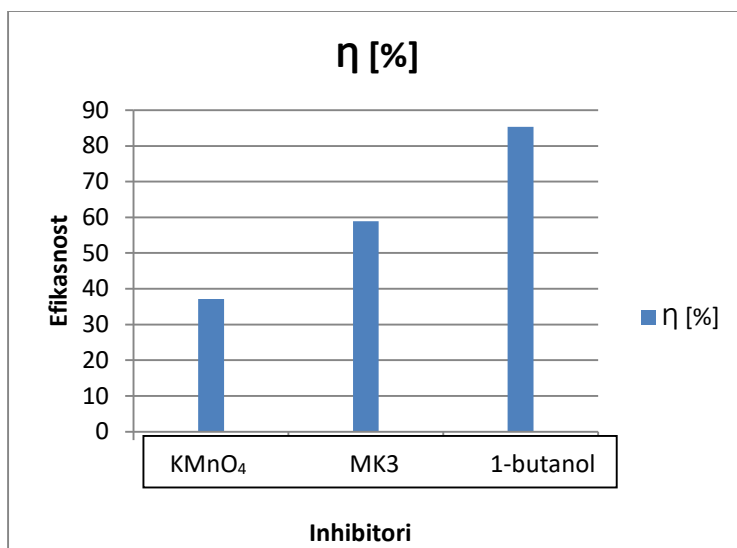
Slika 49. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor HCl

Efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 0,1 M rastvoru HNO₃ prikazana je u tabeli 16 sa histogramskim prikazom na slici 50.

Tabela 16. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 0,1 M HNO₃

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	6,788	-
KMnO₄	4,271	37,1
MK3	2,790	58,9
1-butanol	0,996	85,3

Sa slike 50 se vidi da najveću efikasnost zaštite ima 1-butanol koji pokazuje veoma dobru efikasnost u rastvoru nitrata, gdje značajno utiče na povećanje korozijske otpornosti kod ispitivanih austenitnih nerđajućih čelika.



Slika 50. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor HNO₃

U tabeli 17 prikazana je efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 3%-nom rastvoru NaCl, dok je na slici 51 dat histogramski prikaz efikasnosti zaštite.

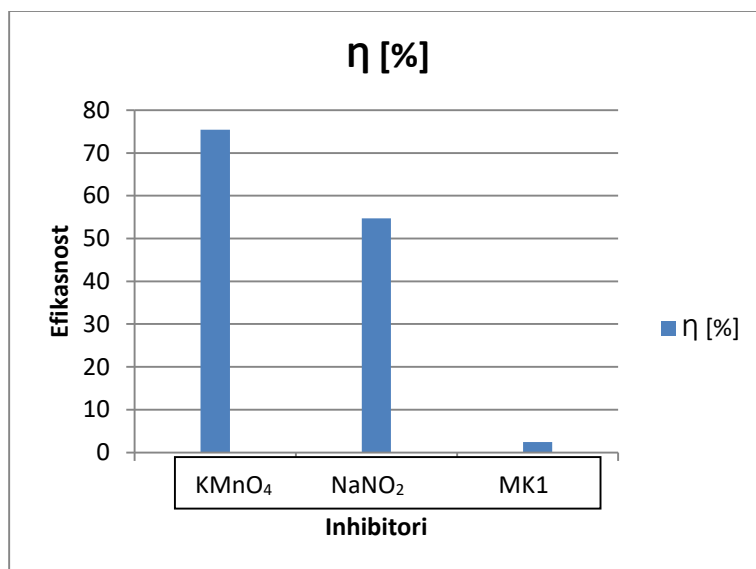
Tabela 17. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 3% NaCl

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	11,88	-
KMnO₄	2,914	75,4
NaNO₂	5,373	54,7
MK1	11,59	2,44

Iz tabele se vidi da neorganski inhibitori KMnO₄ i NaNO₂ pokazuju veoma dobru efikasnost, što je histogramski dato na slici 51.

Kalijum-permanganat je jedan od onih inhibitora koji se pretežno koristi kao zeleni inhibitor korozije.

U radu [8] je ispitivana efikasnost kalijum-permanganata kao inhibitora u rastvorima koji sadrže različite koncentracije hlorida pri različitim vrijednostima pH. Rezultati pokazuju da u okruženju koje sadrži hloride kao što je u ovom slučaju natrijum-hlorid, kalijum-permanganat pokazuje veoma dobru efikasnost.



Slika 51. Histogram efikasnost zaštite-uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor NaCl

Za čelik 2 (AISI 304) u 0,1 M rastvoru HCl efikasnost zaštite je prikazana u tabeli 18, a histogramski prikaz je dat na slici 52.

Tabela 18. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 0,1 M HCl

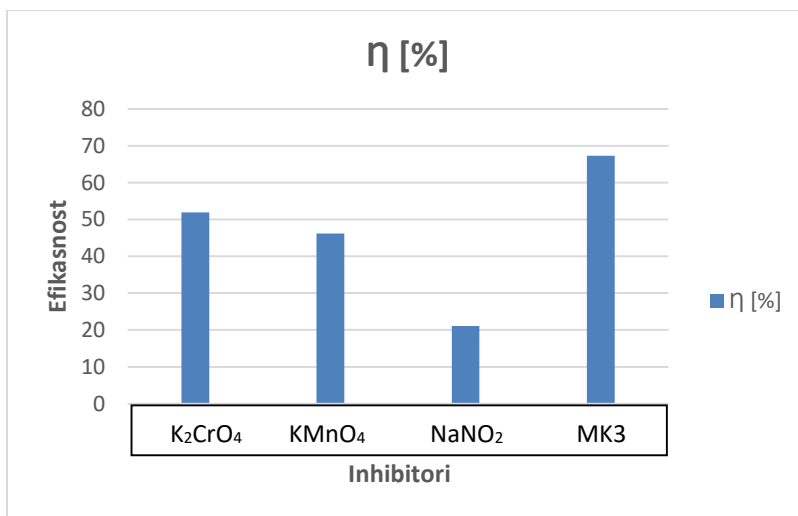
Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	3,254	-
K ₂ CrO ₄	1,564	51,9
KMnO ₄	1,751	46,2
NaNO ₂	2,566	21,1
MK3	1,064	67,3

Ispitivani neorganski inhibitori pokazuju uglavnom dobru efikasnost, izuzetak je natrijum-nitrit sa nešto manjom vrijednosti (21,1%) (slika 52), dok organski inhibitor Šifova baza MK3 ima najveću vrijednost efikasnosti zaštite (67,3%).

Pored mnogih primjena Šifovih baza jedna od interesantnijih je njihova upotreba kao efektivnih inhibitora korozije, koja se zasniva na njihovoj sposobnosti da spontano formiraju monosloj na površini koji štiti. Mnoga organska jedinjenja su proučavana u cilju dobijanja pogodnog rješenja za korozionu zaštitu. Neki komercijalni inhibitori sadrže aldehide ili amine u svojoj strukturi, ali zbog C=N veze Šifove baze mnogo efikasnije funkcionišu u većini slučajeva. Glavna interakcija između inhibitora i metalne površine je hemisorpcija. Molekul inhibitora treba da ima centre

sposobne za formiranje veze sa metalnom površinom prenosom elektrona. U takvim slučajevima metal djeluje kao elektrofil i inhibitor deluje kao Luisova baza. Nukleofilni centri, kao što su kiseonik i atomi azota zaštitnog jedinjenja imaju slobodne elektronske parove koji su lako dostupni za dijeljenje i zajedno sa atomima benzenovog prstena stvaraju višestruku apsorpciju mjesta za inhibitor čime se omogućava stabilno formiranje monosloja. [5]

Dobijeni rezultati potvrđuju gore navedeno zato što Šifove baze pokazuju efikasnost u većini rastvora korišćenim u ovom eksperimentu: Šifova baza MK3 za čelik AISI 314 u rastvoru HCl pokazuje efikasnost zaštite od 44,7 %, a u rastvoru HNO₃ efikasnost zaštite je 58,9%; za čelik AISI 304 u rastvoru HCl efikasnost zaštite je 67,3 %, dok je u rastvoru HNO₃ efikasnost zaštite 94,9 %. Šifova baza MK1 za čelik AISI 304 u rastvoru HNO₃ efikasnost zaštite iznosi 79,2 %, a u rastvoru NaCl je 73,5 %.



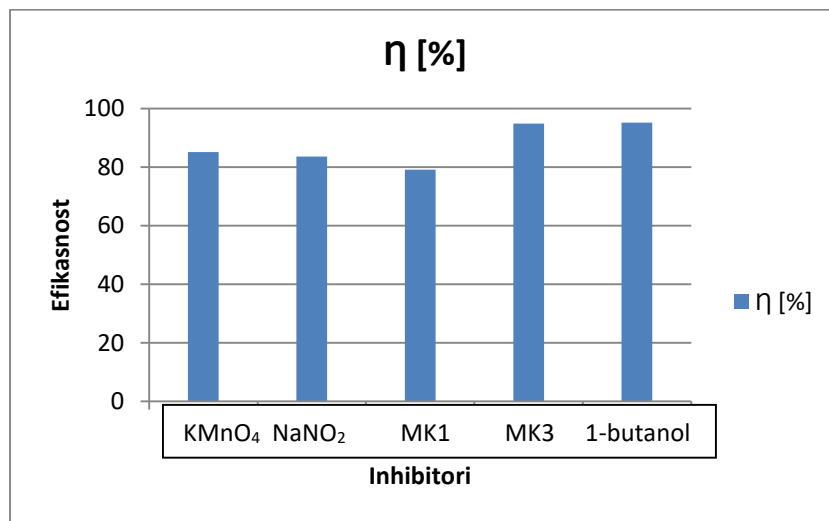
Slika 52. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor HCl

Korišćeni inhibitori u 0,1 M rastvoru HNO₃ za čelik 2 (AISI 304) pokazuju efikasnost zaštite koja je data u tabeli 19 i histogramski prikazana na slici 53.

Tabela 19. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 0,1 M HNO₃

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	8,878	-
KMnO₄	1,317	85,2
NaNO₂	1,454	83,6
MK1	1,845	79,2
MK3	0,4516	94,9
1-butanol	0,4204	95,2

Metoda linearne polarizacije je pokazala da su najbolji rezultati postignuti upravo u ovom slučaju, za uzorak čelika AISI 304 u rastvoru nitratne kiseline, gdje efikasnost pokazuju kalijum-permanganat, natrijum-nitrat, Šifrove baze MK1 i MK3 i 1-butanol, a ona iznosi preko 50 % u svim slučajevima (slika 53).



Slika 53. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor HNO₃

Rezultati efikasnosti zaštite čelika 2 (AISI 304) u 3%-nom rastvoru NaCl prikazani su u tabeli 20 i histogramski prikazani na slici 54.

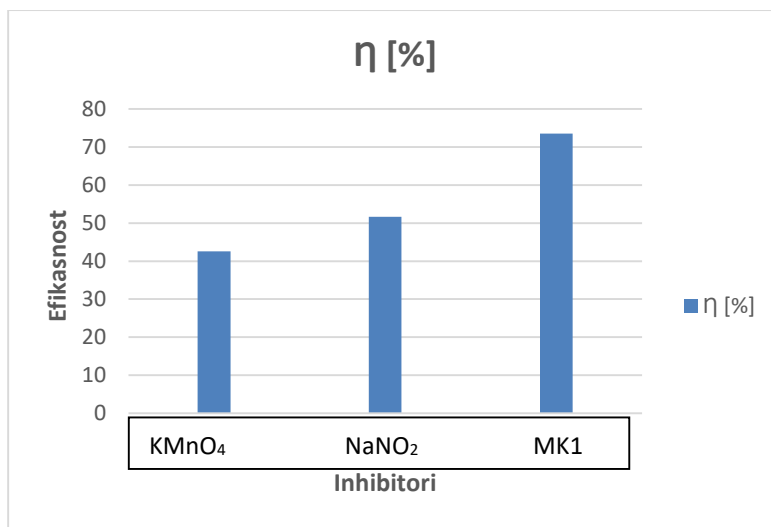
Tabela 20. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 3% NaCl

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	3,793	-
KMnO₄	2,175	42,6
NaNO₂	1,829	51,7
MK1	1,005	73,5

Isti inhibitori pokazuju efikasnost i kod uzorka čelika AISI 304 i kod AISI 314, pri čemu je za čelik AISI 304 postignuta veća efikasnost.

Nitrit je jedan od najčešće korišćenih inhibitora, koji smanjuje koroziону struju. Natrijum-nitrit je klasifikovan kao anodni inhibitor i pokazuje efikasnost u vrlo osjetljivom uskom opsegu koncentracija. Ukoliko je koncentracija visoka, može imati suprotno dejstvo i ubrzati proces korozije. Pored ovoga bitna je koncentracija hlorida, jer ako je odnos hlorid/nitrit visok efekat pasivnosti se gubi. Za potpunu zaštitu je odnos NaNO_2 i NaCl od 0,7 bio dovoljan. Ali je primijećeno da u nekim slučajevima u kojima je čelik prethodno držan u NaCl , a zatim tretiran sa NaNO_2 zaštita nije pružena ni pri odnosima od 0,7 do 2. Zato je bitno da površina uzorka prije testiranja mora biti čista i bez proizvoda korozije. [67]

U ovom eksperimentalnom radu odnos koncentracija hlorida i nitrita je dobro izabrana, što se vidi po rezultatu za efikasnost, koja iznosi 51,7 %, pri koncentraciji nitrita od 10 mM i 3%-nom rastvoru hlorida, što je u saglasnosti sa zaključcima iz rada [67] (slika 54).



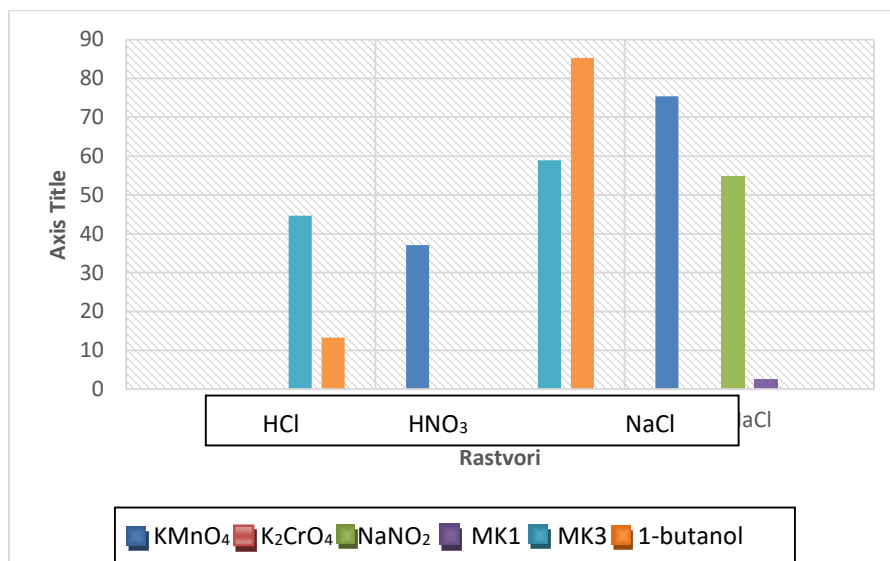
Slika 54. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor NaCl

U tabeli 21 dat je pregled inhibitora koji su pokazali najveću efikasnost za čelike AISI 304 i AISI 314 u ispitivanim rastvorima.

Tabela 21. Efikasnost inhibitora u ispitivanim rastvorima za čelike AISI 304 i AISI 314

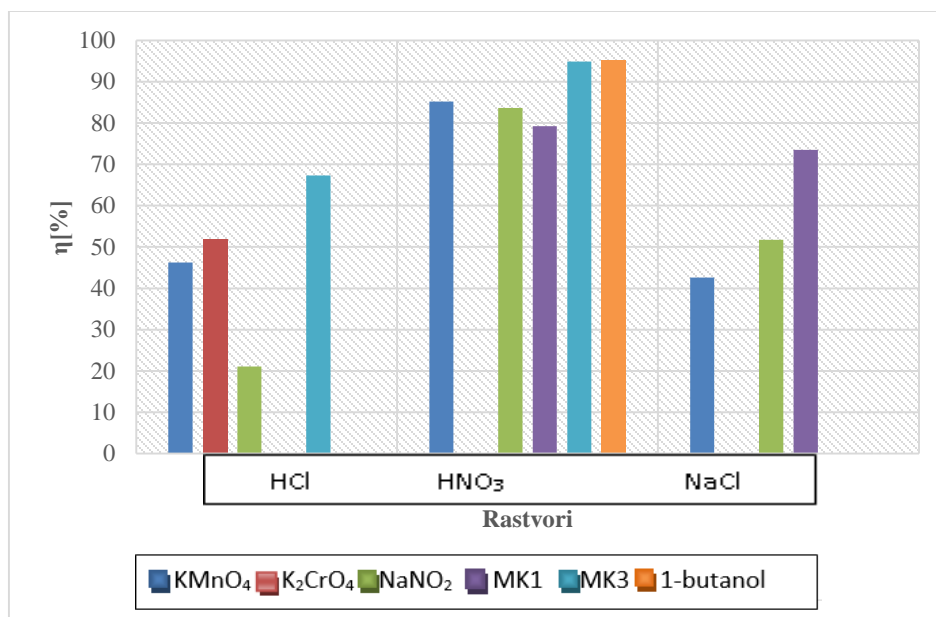
Inhibitori	KMnO ₄		K ₂ CrO ₄		NaNO ₂		MK1		MK3		1-butanol	
Uzorak čelika	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314
Rastvor												
HCl	46,2%		51,9%		21,1%				67,3%	44,7%		13,3%
HNO₃	85,2%	37,1%			83,6%		79,2%		94,9%	58,9%	95,2%	85,3%
NaCl	42,6%	75,4%			51,7%	54,7%	73,5%	2,44%				

Na slici 55 je dat uporedni histogram efikasnosti zaštite za uzorak čelika AISI 314 u svim ispitivanim rastvorima za inhibitore sa najvećim stepenom efikasnosti.



Slika 55. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 1 (AISI 314)

Na slici 56 je dat uporedni histogram efikasnosti zaštite za uzorak čelika AISI 304 u svim ispitivanim rastvorima za inhibitore sa najvećim stepenom efikasnosti.



Slika 56. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 2 (AISI 304)

Može se zaključiti da najveću efikasnost za oba uzorka pokazuje 1-butanol u rastvoru nitratne kiseline.

10.2. Analiza efikasnosti inhibitora u uslovima potenciodinamičke polarizacije

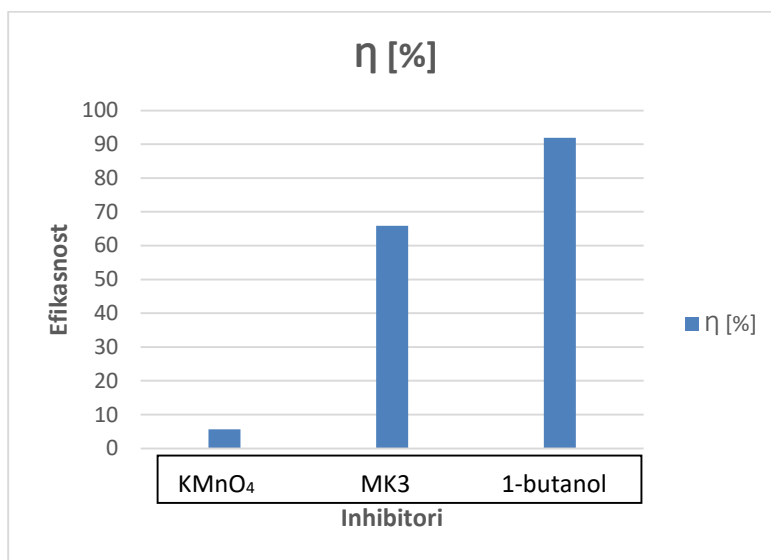
Pomoću jednačine za efikasnost i podataka iz tabela 9,10 i 11 za uzorak čelika 1 (AISI 314), kao i 12,13 i 14 za uzorak čelika 2 (AISI 304), izračunata je efikasnost zaštite u procentima i rezultati su prikazani u tabelama 22, 23 i 234 za uzorak čelika 1 (AISI 314), a za uzorak čelika 2 (AISI 304) u tabelama 25, 26 i 27.

Efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 0,1 M rastvoru HCl prikazana je u tabeli 23 i histogramski prikazana na slici 57.

Tabela 22. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 0,1 M HCl

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	18,27	-
KMnO ₄	17,24	5,6
MK3	6,215	65,9
1-butanol	1,472	91,9

Kad je u pitanju uzorak čelika 1 (AISI 314) u rastvoru hloridne kalijum-permanganat pokazuje veoma malu efikasnost, dok organski inhibitori Šifova baza MK3 i 1-butanol pokazuju veoma dobru efikasnost (slika 57).



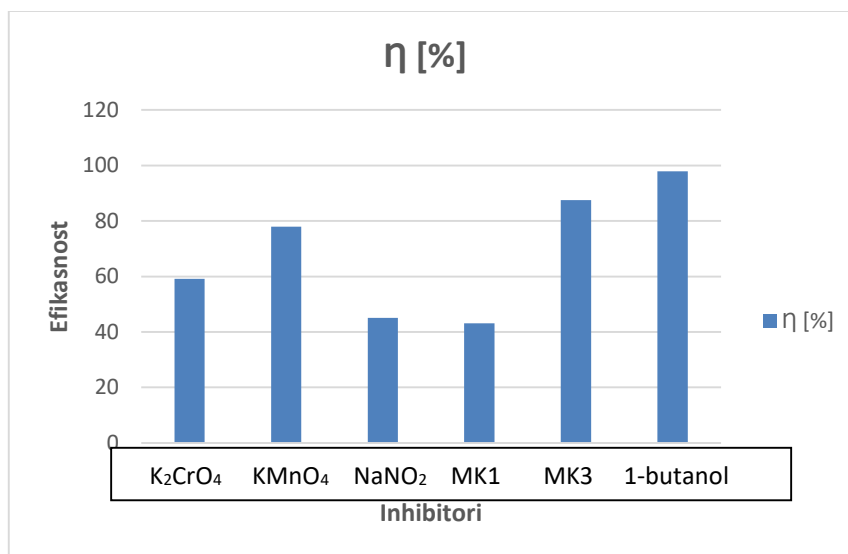
Slika 57. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor HCl

Efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 0,1 M rastvoru HNO₃ prikazana je u tabeli 23 i histogramski prikazana na slici 58.

Tabela 23. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 0,1 M HNO₃

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	27,85	-
K₂CrO₄	11,39	59,1
KMnO₄	6,128	77,9
NaNO₂	15,30	45,1
MK1	15,86	43,1
MK3	3,487	87,5
1-butanol	0,5768	97,9

Kod primjene svih ispitivanih inhibitora u rastvoru nitratne kiseline za čelik AISI 314 dobijeni su povoljni procenti efikasnosti u inhibiciji korozionog procesa (slika 58).



Slika 58. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor HNO₃

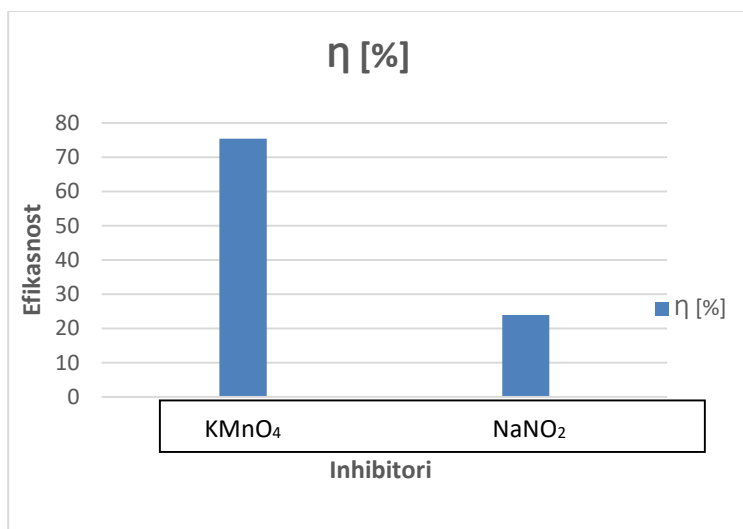
U tabeli 24 i na slici 59 prikazana je efikasnost zaštite čelika 1 (AISI 314) u 3%-nom rastvoru NaCl.

Tabela 24. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor 3% NaCl

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	11,88	-
KMnO₄	2,914	75,5
NaNO₂	9,043	23,9

Na slici 59 se vidi da neorganski inhibitor kalijum-permanganat pokazuje dobru efikasnost, dok natrijum-nitrit pokazuje znatno manju efikasnost.

Za razliku od ostalih metala, kao što su cink, bakar, itd., koji sa hloridima formiraju teško rastvorljive soli sa željezom to nije slučaj. Razlog tome je to što je čelik podložniji koroziji u sredinama u kojima se nalaze hloridni joni. Hloridni joni, osim toga što potpomažu koroziju ugljeničnog čelika, takođe imaju značajan uticaj i na modifikaciju nastalih korozionih produkata. U neutralnim rastvorima hlorida, kao što je natrijum-hlorid čelik jako brzo podliježe koroziji i teško je naći adekvatan inhibitor da to spriječi, što se pokazalo i rezultatima koji su dobijeni.



Slika 59. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 1 (AISI 314), rastvor NaCl

Efikasnost zaštite čelika 2 (AISI 304) u 0,1 M rastvoru HCl data je u tabeli 25 i histogramski prikazana na slici 60.

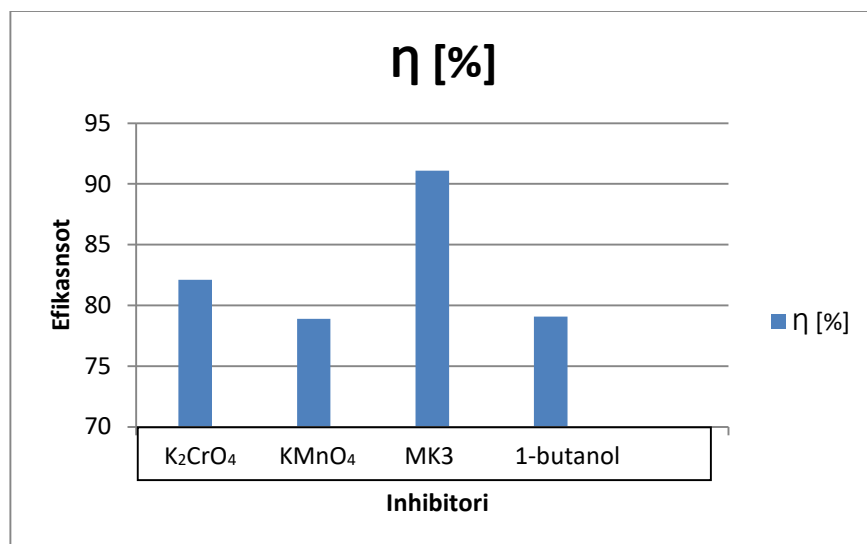
Tabela 25. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 0,1 M HCl

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	8,426	-
K ₂ CrO ₄	1,511	82,1
KMnO ₄	1,770	78,9
MK3	0,7476	91,1
1-butanol	1,763	79,07

Ispitivani inhibitori pokazuju dobre rezultate u zaštiti čelika AISI 304 u ispitivanim korozionim sredinama (slika 60).

Prelaz metala iz aktivnog u pasivno stanje se dešava zbog formiranja površinskog zaštitnog sloja kao posledice prisustva inhibitora što daje pozitivnije vrijednosti potencijala, pri čemu je ovaj efekat izraženiji što je koncentracija inhibitora veća.

Iako hromati obično pokazuju dobre performanse i laki su za upotrebu, podvrgnuti su ozbiljnoj kontroli zbog njihove toksičnosti i kancerogene prirode.



Slika 60. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor HCl

U tabeli 26 prikazani su rezultati efikasnosti zaštite čelika 2 (AISI 304) u 0,1 M rastvoru HNO₃ sa histogramskim prikazom na slici 61.

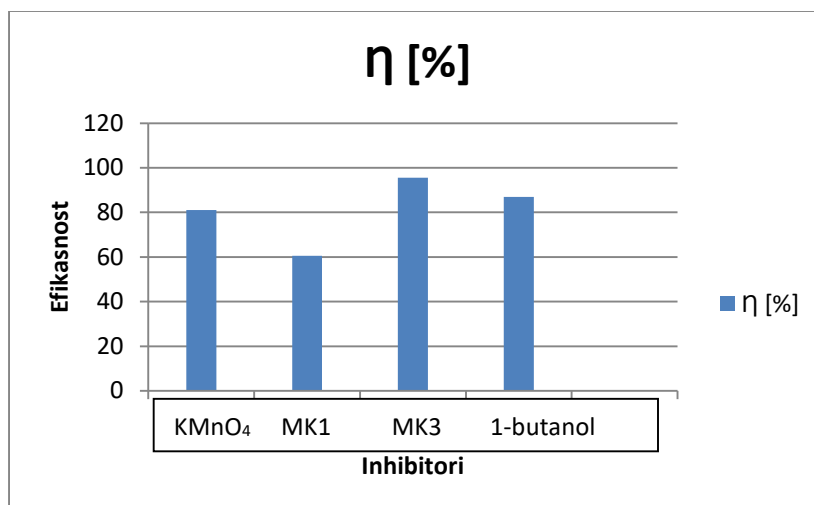
Tabela 26. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 0,1 M HNO₃

Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	8,878	-
KMnO₄	1,683	81,1
MK1	3,498	60,6
MK3	0,3904	95,6
1-butanol	1,162	86,9

Ispitivani inhibitori pokazuju dobre rezultate u zaštiti čelika AISI 304 u ispitivanim korozionim sredinama (slika 61). Najveću efikasnost zaštite ima Šifova baza MK3, kod koje je gustina struje korozije najmanja.

Ovdje je vidljivo da postoji razlika u efikasnosti Šifovih baza, koja se može objasniti njihovom strukturom. Promjene u funkcionalnosti grupe na terminalnom aromatičnom prstenu dovode do promjena efikasnosti inhibicije odgovarajućih Šifovih baznih jedinjenja, razlika u prisustvu nitro i hidroksilne funkcionalne grupe.

U ovom slučaju hidroksilne funkcionalne grupe su te koje su pomogle za stvaranje stabilnijeg zaštitnog sloja, a samim tim dovele i do veće efikasnosti MK3 inhibitora.



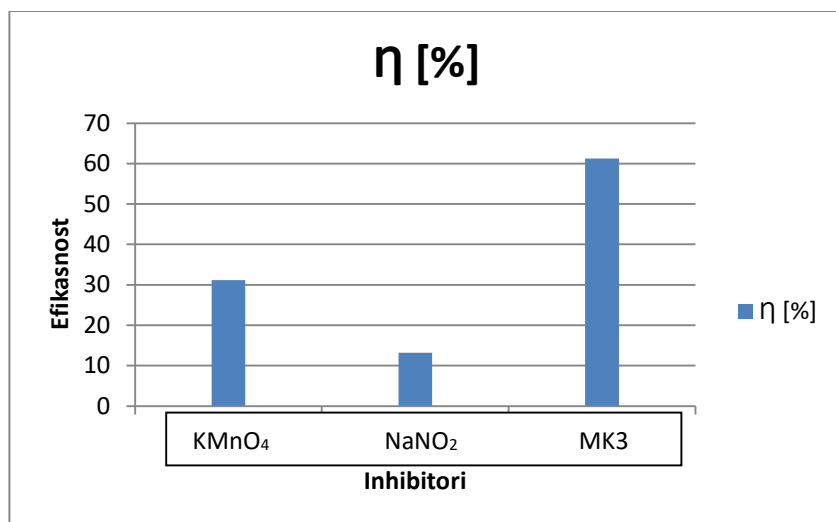
Slika 61. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor HNO₃

Efikasnost zaštite čelika 2 (AISI 304) u 3%-nom rastvoru NaCl data je u tabeli 27 i histogramski prikazana na slici 62.

Tabela 27. Efikasnost zaštite za uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor 3% NaCl

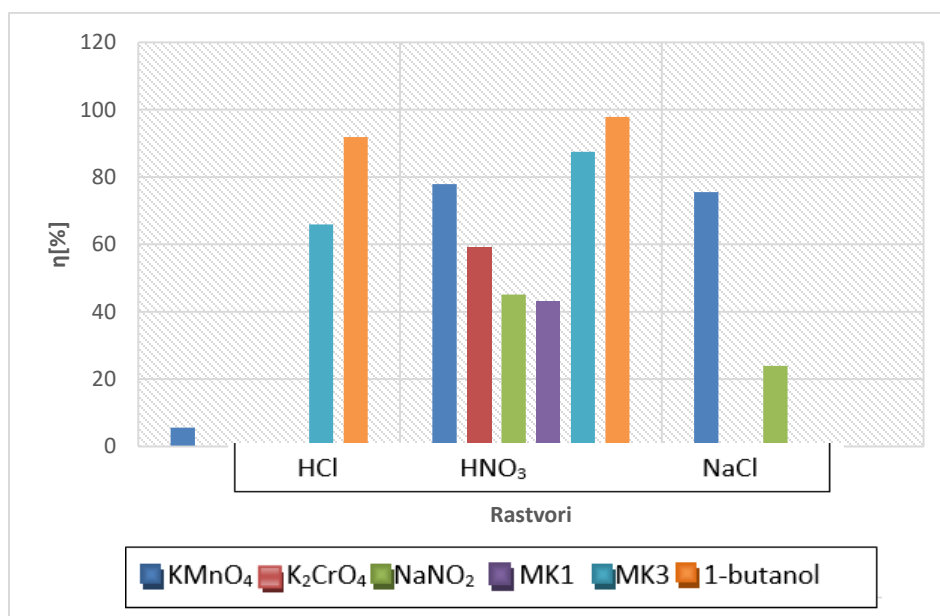
Inhibitor	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η [%]
Bez inhibitora	2,353	-
KMnO ₄	1,519	31,2
NaNO ₂	2,042	13,2
MK3	0,909	61,3

Za razliku od ponašanja uzorka čelika 1 (AISI 314) u rastvoru natrijum-hlorida, korišćeni inhibitori za uzorak čelika 2 (AISI 304) pokazuju efikasnost i u prisustvu jedne Šifove baze MK3 (slika 62).



Slika 62. Histogram efikasnosti zaštite-uzorak čelika 2 (AISI 304), rastvor NaCl

Na slici 63 je dat uporedni histogram efikasnosti zaštite za uzorak čelika AISI 314 u svim ispitivanim rastvorima za metodu potenciodinamičke polarizacije za inhibitore sa najvećim stepenom efikasnosti.



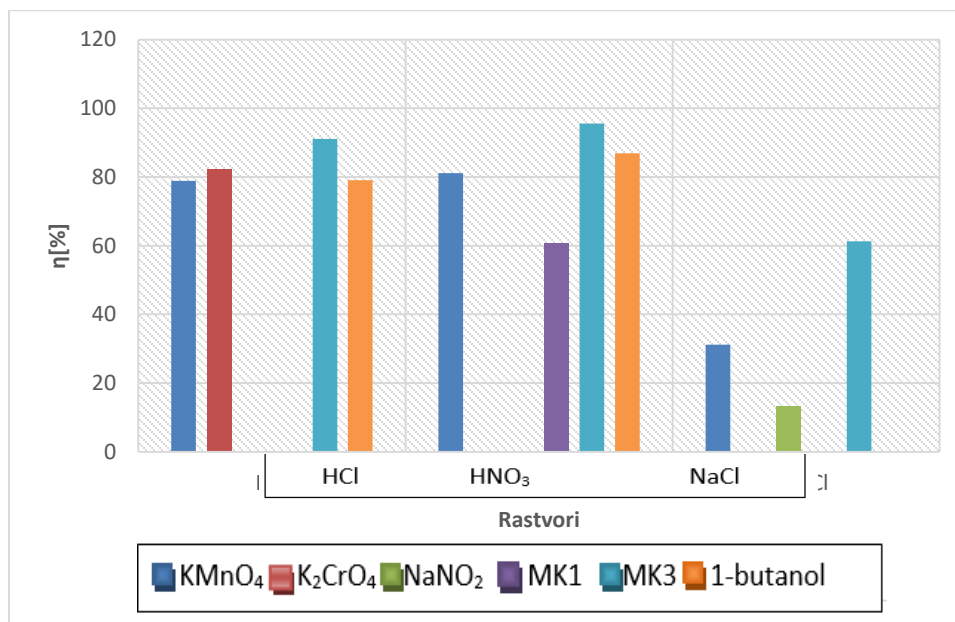
Slika 63. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 1 (AISI 314)

U tabeli 28 dat je pregled inhibitora koji su pokazali najveću efikasnost za čelike AISI 304 i AISI 314 u ispitivanim rastvorima.

Tabela 28. Efikasnost inhibitora u ispitivanim rastvorima za čelike AISI 304 i AISI 314

Inhibitori	KMnO ₄		K ₂ CrO ₄		NaNO ₂		MK1		MK3		1-butanol	
Uzorak čelika	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314	AISI 304	AISI 314
Rastvor												
HCl	78,9%	5,6%	82,1%						91,1%	65,9%	79,07%	91,9%
HNO₃	81,1%	77,9%		59,1%		45,1%	60,6%	43,1%	95,6%	87,5%	86,9%	97,9%
NaCl	31,2%	75,5%			13,2%	23,9%			61,3%			

Na slici 64 je predstavljen histogram efikasnosti zaštite uzorka čelika AISI 304 u svim ispitivanim rastvorima za metodu potenciodinamičke polarizacije za inhibitore sa najvećim stepenom efikasnosti.



Slika 64. Histogram efikasnost zaštite- uzorak čelika 2 (AISI 304)

Za uzorak čelika 1 najbolje rezultate pokazuje 1-butanol u rastvoru nitratne kiseline, a za uzorak 2 MK3 Šifova baza takođe u rastvoru nitratne kiseline.

Najviše ispitivanih inhibitora je pokazalo efikasnost u nitratnoj kiselini i kod linearne i kod potenciodinamičke polarizacije za oba uzorka.

11. ZAKLJUČAK

Na osnovu svih sprovedenih istraživanja u eksperimentalnom radu mogu se izvesti sledeći zaključci, koji su podijeljeni po osnovu metoda koje su korišćene (linearna polarizacija i potenciodinamička polarizacija).

U uslovima linearne polarizacije za uzorak čelika AISI 314 zaključeno je da:

- u rastvoru hloridne kiseline MK3 pokazuje efikasnost zaštite od 44,7 %, a 1-butanol manju (13,3 %), tj. u 0,1 M rastvoru HCl inhibitori MK3 i 1-butanol su pokazali efikasnost u inhibiranju korozije, odnosno doveli do pomjeranja korozionog potencijala ka manje negativnim vrijednostima uz smanjenje gustine struje korozije;
- u rastvoru nitratne kiseline 1-butanol pokazuje efikasnost zaštite od 85,3% što je u skladu sa literaturnim podacima da je 1-butanol pogodan inhibitor u ovom rastvoru, dok u prisustvu hloridnih jona ima ograničen uticaj i nisku efikasnost inhibicije;
- u rastvoru natrijum-hlorida efikasnost u inhibiranju korozije pokazali su inhibitori KMnO_4 , NaNO_2 i MK1, a najbolji rezultati su u prisustvu kalijum-permanganata (75,4%).

U uslovima linearne polarizacije za uzorak čelika AISI 304 zaključeno je da:

- u rastvoru hloridne kiseline efikasnost u inhibiranju korozije pokazala su tri neorganska inhibitora (K_2CrO_4 , KMnO_4 i NaNO_2) kao i organski inhibitor MK3 koji je pokazao najpovoljnije inhibirajuće dejstvo;
- u rastvoru nitratne kiseline, inhibitori KMnO_4 , NaNO_2 , MK1, MK3 i 1-butanol pokazuju veoma dobru efikasnost, pri čemu je najbolji rezultat 95,2% kod 1-butanol, a najslabija 79,2% kod Šifove baze MK1;
- u rastvoru natrijum-hlorida inhibitori KMnO_4 , NaNO_2 i MK1 su pokazali inhibirajuće dejstvo, isto kao i kod čelika AISI 314 u istom rastvoru samo uz napomenu da su razlike u efikasnostima inhibitora izraženije kod uzorka čelika AISI 304, što je rezultat razlike u hemijskom sastavu glavnih legirajućih elemenata hroma i nikla.

U uslovima potenciodinamičke polarizacije za uzorak čelika AISI 314 zaključeno je da:

- u 0,1 M rastvoru HCl organski inhibitori Šifova baza MK3 i 1-butanol pokazuju efikasnost: 65,9% i 91,9 % respektivno;

- u 0,1 M rastvoru HNO₃ inhibitori K₂CrO₄, KMnO₄, NaNO₂, Šifove baze MK1 i MK3 i 1-butanol su uticali na smanjenje korozije (pomjeranja korozionog potencijala ka manje negativnim vrijednostima uz smanjenje gustine struje korozije), vrijednost efikasnosti inhibicije je od 43,1% kod Šifove baze MK1 do 97,9% kod 1-butanol;
- u 3% rastvoru NaCl efikasnost u inhibiranju korozije pokazao je inhibitor KMnO₄ u vrijednosti od 75,5%, a slabiju takođe neorganski inhibitor NaNO₂ 23,9%;

U uslovima potenciodinamičke polarizacije za uzorak čelika AISI 304 zaključeno je da:

- u 0,1 M rastvoru HCl inhibitori K₂CrO₄, KMnO₄, Šifova baza MK3 i 1-butanol pokazuju zaštitno dejstvo, najveće je 91,1% pri dodatku inhibitora Šifove baze MK3;
- u 0,1 M rastvoru HNO₃ organski inhibitori MK1, MK3 i 1-butanol su pokazali dobro inhibirajuće dejstvo pri čemu je najveća efikasnost utvrđena za Šifovu bazu MK3, 95,6 %;
- u 3% rastvoru natrijum-hlorida efikasnost u inhibiranju korozije pokazao je inhibitor Šifova baza MK3 (61,3%).

12. LITERATURA

1. Stupnišek - Lisac, Ema: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007.
2. Uhlig, Herbert H.; Revie, R. W.: Corrosion and Corrosion Control. University of Michigan, New York, 1985.
3. Mario Barišić: Svojstva nehrđajućih čelika, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Strojarski odjel, Karlovac, 2015.
4. Roland T. LOTO: Inhibition Effect of Butan-1-Ol on the Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel (Type 304), Gazi University Journal of Science, 29 (1): 19-25 (2016)
5. M. Talebian, K. Raeissi, M. Atapour, B. M. Fernandez-Perez, A. Betancor-Abreu, I. Llorente, S. Fajardo, Z. Salarvand, S. Meghdadi, M. Amirasr, R. M. Souto: Pitting corrosion inhibition of 304 stainless steel in NaCl solution by three newly synthesized carboxylic Schiff bases, Corrosion Science 160, 108130 (2019)
6. Mouayed Y. Kadhum, Synthesis , Identification and Study of Some New Schiff Bases as Inhibitors for Brass Corrosion and Bacterial Growth, Journal of Basrah Researches (Sciences) , Volume 37.Number 2, 15 April (2011)
7. Časlav M. Lačnjevac , Srba Nešić, Katodna zaštita opreme termoenergetskih postrojenja od korozije, stručni rad, 2007.
8. Michael Crouse, Albert E. Miller, M.G. Pujar, Kunigahalli L. Vasanth, Evaluation of Potassium Permanganate (KMnO₄) as a Green Corrosion Inhibitor/Sealant for Anodized Al 2024 and Al 6061 at different pH values, CORROSION 2002, Denver, Colorado, April 2002.
9. Milenković Miloš, Mladenović Sreten, Vučković Ivanka, Korozija i zaštita, Beograd, 1966.
10. Ante Zulim, Vrste korozije, <https://www.scribd.com/doc/88536712/VRSTE-KOROZIJE>
11. M.G. Fontana, N.D. Green, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1978.
12. Mladenović Sreten, Korozija materijala, Beograd, 1990.
13. Miomir G. Pavlović, Dušan Stanojević, Sreten Mladenović, Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet Zvornik, 2012
14. Vesna Alar, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

15. Branimir N. Grugur, Korozija i zaštita, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2020.
16. Helena Otmačić Ćurković, Katarina Marusić, Korozija i okoliš, interna skripta za vježbe, Zagreb, 2012.
17. Dolinar Andreja: Zaštita od korozije u ljevaonici, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2021.
18. Juraga, Šimunović, Stojanović, Alar: Mehanizmi zaštite od korozije, Zagreb, 2012.
19. N. R. Baddoo: Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities; The Steel Construction Institute, Journal of Constructional Steel Research 64 (2008.)
20. T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
21. I. Juraga, V. Alar, V. Šimunović, I. Stojanović: Korozija i metode zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, www.fsb.hr/korozija, dostupno: 12.03.2017.
22. Biljana Bobić, Bore Jegdić: Piting korozija nerđajućih čelika deo I: Teorijske osnove i metode ispitivanja, stručni rad, Zaštita materijala 46, 2005.
23. Atlas Steels Technical Department: The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steel, rev. July 2010.
24. Stjepan Golubić: Tehnički materijali I dio, metalni materijali, Bjelovar, 2019.
25. Stjepan Kožuh, Specijalni čelici, skripta, Sisak 2010.
26. Josip Kranželić: Napetosna korozija zavarenih spojeva visokolegiranih Cr-Ni čelika, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
27. Mateja Zrnišić: Utjecaj kemijske obrade površine nehrđajućih čelika na eluciju metalnih jona, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
28. Marijana Serdar, Irina Stipanović Oslaković, Dubravka Bjegović: Primjena nehrđajućih čelika kao armature u betonu, Građevinar 62 (2010.) 3 219-227
29. Benković Tomislav, Utjecaj temperature medija na iniciranje rupičaste korozije Cr-Ni celika, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarastva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
30. Branko Radulović, Boško Perović, Mitar Mišović, Metalni materijali I, Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, 2001.

31. R. M. Davison, T. De Bold and M. J. Johnson, "Corrosion of Stainless Steel" in Corrosion, Metal Handbook, Vol. 13, 9th Ed. ASM, Ohio, 1997.
32. Cutler C., Coates G., Jenkinson D., Nickel in stainless steels, Nickel Institute, United Kingdom, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, 2/2012
33. M. A. Streicher, "Austenitic and Ferritic Stainless Steels" in Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Ed. by R. W. Revie, 2000.
34. Outokumpu, Handbook of Stainless Steel, Outokumpu Oyj, Finska, 2013.
35. Lamb, S., CASTI Handbook of Stainless Steels & Nickel Alloys, CASTI Publishing Inc., 2000.
36. Avesta Sheffield, Corrosion Handbook for Stainless Steels, Avesta Sheffield AB, Švedska, 1994.
37. Shreir, L.L.; Jarman, R. A.: Corrosion control. Boston, Butterworth-Heinemann. 1994.
38. Esih, Ivan: Osnove površinske zaštite. Zagreb; Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, 2003.
39. Goran Pačarek, diplomski rad sveučilišnog diplomskog studija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2014.
40. Jaruga, Ivan; Šimunović, Vinko; Stojanović, Ivan: Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji. Zbornik radova 17. simpozij Teorija i praksa brodogradnje in memoriam prof. Leopold Sorta (Sorta 2006). 19.-21.10.2006 183-198 str.
41. Miksic, B.; Boyle, R.; Wuertz, B.: Efficacy of Vapor Phase Corrosion Inhibitor Technology in Manufacturing. 2004 F.N. Journal of Science and Engineering, Vol. 60, No. 6, 2004. pp. 515-522. str.
42. Ivana Lj. Jevremović, Primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougleničnog čelika u prisustvu CO₂, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2015.
43. Roberge, P.R.; Handbook of corrosion engineering, New York, McGraw-Hill, Inc., 1999.
44. A. Matijašić, A. Mance, Lj. Jelio, M. Zarić: Mogućnost dekontaminacije materijala ugrađenog u primarno rashladno kolo reaktora-korozija nerđajućeg čelika u rastvorima za dekontaminaciju, Institut za nuklearne nauke "Boris Kidrič", Beograd-Vinča, 1965.
45. Zoran Janković, Bosiljka Ljubičić, Saša Mićin, Uloga i mehanizam dejstva inhibitora u rastvorima za nagrizanje čelika, Zastita materijala 56 (4), 522-526 (2015)

46. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, New York, 2014
47. I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
48. Jelena Nakomčić, *Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata triazola*, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, 2016.
49. Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
50. Petra Kostanjevečki: *Razvoj nove, netoksične tehnike modifikacije površine čelika s ciljem poboljšanja korozijske stabilnosti u morskom okolišu*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
51. Bojana Knežević, *Kinetika i termodinamika procesa korozije čelika u rastvoru NaCl u prisustvu pčelinjih proizvoda kao ekološki prihvatljivih inhibitora*, magistrski rad, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica, 2017.
52. Ya. G. Avdeev, D. S. Kuznetsov, M. V. Tyurina, A. Yu. Luchkin, M. A. Chekulaev: *Protection of chromium-nickel steel in hydrochloric acid solution by a substituted triazole*, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* no. 1, 1-4, (2015)
53. Thiago F. Soares, Roberta R. Moreira, Adalgisa R. De Andrade, Josimar Ribeiro: *Corrosion Behavior of AISI 304 and AISI 430 Stainless Steels in Presence of Benzimidazole Inhibitor*, *International Journal of Engineering Innovation & Research*, Volume 4, Issue 2, ISSN: 2277-5668 (2015)
54. Mieczyslaw Scendo, Joanna Trela: *Adenine as an Effective Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in Chloride Solution*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 9201-9221, (2013)
55. Bore V. Jegdić, Biljana M. Bobić: *Ispitivanje piting korozije nerđajućeg čelika AISI 304 u rastvorima hlorida*, *Zavarivanje i zavarene konstrukcije*, 2015.
56. Killang Pratama, Zulfiadi Zulhan: *Study of Inhibiton Mechanism of Sodium Nitrite and Sodium Tungstate Inhibitors to Improve Corrosion Resistance of Sensitized AISI 304 in Chloride Containing Solution by EIS Method*, 2014.
57. G.O. Ilevbare, G.T. Burstein: *The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions*, *Corrosion Science* 45 (2003) 1545–1569

58. Krešimir Mandić, Utjecaj klorida na korozivnu postojanost nehrđajućih čelika u vodi, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
59. Roberta R. Moreira, Thiago F. Soares, Josimar Ribeiro, Electrochemical Investigation of Corrosion on AISI 316 Stainless Steel and AISI 1010 Carbon Steel: Study of the Behaviour of Imidazole and Benzimidazole as Corrosion Inhibitors, *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol.04 No.04(2014), Article ID:50548, 11 pages
60. Kvirgić Dario, Usporedba korozivnog ponašanja AISI 304, AISI 316L i duplex čelika u otopini klorida, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
61. Landeka Irena, Ispitivanje korozije aluminija u nekim osvježavajućim bezalkoholnim pićima metodom potenciodinamičke polarizacije, *Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek*, 1990.
62. Idawu Yakubu Suleiman, Adams Mohammed Sani, Ogheneme Ogheneborhie Clifford, Characterization and corrosion behaviours of AISI 316 in hydrochloric environment at various concentrations, *Zaštita Materijala* 61 (3) 220 - 228 (2020)
63. Mustapha Alahiane, Rachid Oukhrib, Youssef Ait Albrimia, Hicham Abou Oualid, Hassan Bourzia, Rachid Ait Akboura, Ali Assabbane, Ayssar Nahlée and Mohamed Hamdani, Experimental and theoretical investigations of benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for AISI 316 stainless steel in hydrochloric acid medium: DFT and Monte Carlo simulations on the Fe (110) surface, *The Royal Society of Chemistry* 2020, 10, 41137-41153
64. Raphael Shadai Oguike, Omolara Oni, Inhibition potentials of *Argemone mexicana* on stainless steel (AISI 316L) corrosion in hydrochloric acid solution, *Science Forum (Journal of Pure and Applied Sciences)*, 19 (2019) 56 – 65
65. Fernando B. Mainier, Pedro Ivo F. S. Pegoraro, Marcus Vinicius Santoro, Propargyl alcohol as a corrosion inhibitor for AISI 304L stainless steel in hydrochloric acid, *International Journal of Advanced Engineering Research and Science (IJAERS)* [Vol-5, Issue-10, Oct- 2018.]
66. Parinya Boonsa and Aphichart Rodchanarowan, Virtual corrosion testing on stainless steel AISI 304 welded pipe with Hydroxyethyl Cellulose in 3.5% NaCl solution and turbulent flow, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 066519
67. Maan Hayyan, Shatha A. Sameh, Adeb Hayyan, Inas M. AlNashef, Utilizing of Sodium Nitrite as Inhibitor for Protection of Carbon Steel in Salt Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 6941 – 6950